(11)特許出願公開番号 特開2001-33970 (P2001-33970A)

(43)公開日 平成13年2月9日(2001.2.9)

(51) Int.Cl. ⁷		識別記号	FΙ		7	f-73-}*(参考)
G03F	7/039	601	G03F	7/039	601	2H025
	7/004	501		7/004	501	
H01L	21/027		H01L	21/30	502R	

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全 23 頁)

			——————————————————————————————————————
(21)出願番号	特願平11-207452	(71)出願人	000004178
		ļ	ジェイエスアール株式会社
(22)出願日	平成11年7月22日(1999.7.22)		東京都中央区築地2丁目11番24号
		(72)発明者	西村 幸生
			東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
			エスアール株式会社内
		(72)発明者	小林 英一
			東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
			エスアール株式会社内
		(74)代理人	100100985
			弁理士 福沢 俊明
		İ	
		1	MI Alemen - Adv. A

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 PEDによりレジストパターンが線幅の変化を生じたりT型形状になったりすることがなく、反射率の高い基板上でも定在波を発生することがなく、解像性能に優れた化学増幅型レジストとして有用な感放射線性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 下記式(1) で表される繰返し単位を含む共重合体、並びに(B) 感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。 【化1】

[式 (1) において、 R^1 は水素原子またはメチル基を示し、 R^2 は置換されていてもよい炭素数 $6\sim20$ の脂環族基または置換されていてもよい炭素数 $6\sim20$ の芳香族基を示す。〕

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)下記式(1)で表される繰返し単位を含む共重合体、並びに(B)感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【化1】

〔式(1)において、 R^1 は水素原子またはメチル基を示し、 R^2 は置換されていてもよい炭素数 $6\sim20$ の脂環族基または置換されていてもよい炭素数 $6\sim20$ の芳香族基を示す。〕

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、特にKrFエキシマレーザーあるいはArFエキシマレーザー等に代表される遠紫外線のほか、電子線等の荷電粒子線、シンクロトロン放射線等のX線の如き各種の放射線を用いる微細加工に有用な感放射線性樹脂組成物に関する。

[0002]

【従来の技術】KrFエキシマレーザー等の遠紫外線、 電子線等の荷電粒子線およびシンクロトロン放射線等の 30 X線に適したレジストとして、放射線の照射(以下、

「露光」という。)により酸を発生する感放射線性酸発 生剤を使用し、その酸の触媒作用によりレジストの感度 を向上させた「化学増幅型レジスト」が提案されてい る。従来、このような化学増幅型レジストに特有の問題 として、露光から露光後の加熱処理までの引き置き時間 (以下、「PED」という。)により、レジストパター ンの線幅が変化したりあるいはT型形状になったりする などの点が指摘されていたが、近年に至り、ヒドロキシ スチレン系繰返し単位、(メタ)アクリル酸 tーブチル 40 からなる繰返し単位および露光後のアルカリ現像液に対 する重合体の溶解性を低下させる繰返し単位からなる重 合体を用いた化学増幅型感放射線性樹脂組成物 (特開平 7-209868号公報参照) を始めとして、デバイス 製造への適用に耐え得る化学増幅型レジストが種々提案 されてきた。しかしながら、これらの化学増幅型レジス トの場合、反射率の高い基板上に適用すると、基板表面 からの反射光に起因して定在波が発生して、レジストパ ターン側壁に凹凸が形成され、それにより解像性能が著 しく低下するという問題がある。このような定在波によ 50 るレジストパターン側壁の凹凸は、今日におけるデバイスの微細化および要求性能の高度化に伴なって無視できなくなってきており、反射率の高い基板上でも定在波を発生することのない化学増幅型レジストの開発が強く求

められている。 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、従来技術における前記状況に鑑み、PEDによりレジストパターンが線幅の変化を生じたりT型形状になったりする ことがなく、しかも反射率の高い基板上でも定在波を発生することがなく、解像性能に優れた化学増幅型レジストとして有用な感放射線性樹脂組成物を提供することにある。さらに、本発明の他の課題は、KrFエキシマレーザーあるいはArFエキシマレーザー等の遠紫外線、電子線等の荷電粒子線、シンクロトロン放射線等のX線の如き各種の放射線に対して、高感度(低露光エネルギー量)である感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

[0004]

20 【課題を解決するための手段】本発明によると、前記課題は、(A)下記式(1)で表される繰返し単位を含む 共重合体、並びに(B)感放射線性酸発生剤を含有する ことを特徴とする感放射線性樹脂組成物、

[0005]

【化2】

〔式 (1) において、 R^1 は水素原子またはメチル基を示し、 R^2 は置換されていてもよい炭素数 $6\sim20$ の脂環族基または置換されていてもよい炭素数 $6\sim20$ の芳香族基を示す。〕によって達成される。

【0006】以下、本発明を詳細に説明する。

(A) 共重合体

本発明における(A)成分は、前記式(1)で表される 繰返し単位(以下、「繰返し単位(1)」という。)を 含む共重合体(以下、「(A)共重合体」という。)か らなる。式(1)において、 R^2 の置換されていてもよ い炭素数 $6\sim 20$ の脂環族基は、単環式でも多環式でも よく、多環式脂環族基の場合非縮合環式でも縮合環式で もよい。前記脂環族基の例としては、シクロへキシル 基、2-メチルシクロへキシル基、3-メチルシクロへ

キシル基、4ーメチルシクロヘキシル基、2、3ージメ チルシクロヘキシル基、2、4-ジメチルシクロヘキシ ル基、2、5-ジメチルシクロヘキシル基、2、6-ジ メチルシクロヘキシル基、3、4-ジメチルシクロヘキ シル基、3,5-ジメチルシクロヘキシル基、3,4, 5-トリメチルシクロヘキシル基、2-エチルシクロヘ キシル基、3-エチルシクロヘキシル基、4-エチルシ クロヘキシル基、4-n-プロピルシクロヘキシル基、 4-i-プロピルシクロヘキシル基、4-n-ブチルシ クロヘキシル基、4-t-ブチルシクロヘキシル基、2 10 ーメトキシシクロヘキシル基、3-メトキシシクロヘキ シル基、4-メトキシシクロヘキシル基、2、4-ジメ トキシシクロヘキシル基、2、5-ジメトキシシクロヘ キシル基、2,6-ジメトキシシクロヘキシル基、3、 4-ジメトキシシクロヘキシル基、3,5-ジメトキシ シクロヘキシル基、2-フルオロシクロヘキシル基、3 -フルオロシクロヘキシル基、4-フルオロシクロヘキ シル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等の(置 換)シクロアルキル基や、1-ノルボルニル基、4-ボ ルニル基、4-イソボルニル基、1-ビシクロ[2. 2. 2]オクチル基、2ービシクロ[4. 3. 0]ノニ

ル基、2-ビシクロ[4. 4. 0]デカニル基、9-ビ

シクロ[5.3.0]デカニル基、10-カンファニル

基、4-ビシクロヘキシル基、1-アダマンチル基、ト

リシクロデカニル基等を挙げることができる。

【0007】また、R2の置換されていてもよい炭素数 6~20の芳香族基は、単環式でも多環式でもよく、多 環式芳香族基の場合非縮合環式でも縮合環式でもよい。 前記芳香族基の例としては、フェニル基、oートリル 基、m-トリル基、p-トリル基、2, 3-ジメチルフ 30 エニル基、2, 4-ジメチルフェニル基、2, 5-ジメ チルフェニル基、2,6-ジメチルフェニル基、3,4 ージメチルフェニル基、3、5ージメチルフェニル基、 3, 4, 5-トリメチルフェニル基、2-エチルフェニ ル基、3-エチルフェニル基、4-エチルフェニル基、 4-n-プロピルフェニル基、4-i-プロピルフェニ ル基、4-n-ブチルフェニル基、4-t-ブチルフェ ニル基、2-メトキシフェニル基、3-メトキシフェニ ル基、4-メトキシフェニル基、2,4-ジメトキシフ エニル基、2、5-ジメトキシフェニル基、2、6-ジ 40 メトキシフェニル基、3、4-ジメトキシフェニル基、 3, 5-ジメトキシフェニル基、2-フルオロフェニル 基、3-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基 等の(置換)フェニル基や、1ーナフチル基、4ーメチ ルー1ーナフチル基、4-メトキシー1-ナフチル基、 1ーアントリル基、9ーアントリル基、4ービフェニル 基等を挙げることができる。

【0008】式(1)におけるR²としては、置換され ていてもよい炭素数6~14の脂環族基および置換され ていてもよい炭素数6~14の芳香族基が好ましく、さ 50 下に示す共重合体(A1)~共重合体(A3)等を挙げ

らに好ましくは(置換)シクロヘキシル基および(置 換)フェニル基であり、特に、シクロヘキシル基、フェ ニル基等が好ましい。

【0009】繰返し単位(1)を与える単量体として は、例えば、2-シクロヘキシルメチル-2-プロピル (メタ) アクリレート、2-(2'-メチルシクロヘキ シルメチル) -2-プロピル (メタ) アクリレート、2 - (3'-メチルシクロヘキシルメチル)-2-プロピ ル (メタ) アクリレート、2- (4'-メチルシクロへ キシルメチル) -2-プロピル (メタ) アクリレート、 2-(2'-エチルシクロヘキシルメチル)-2-プロ ピル (メタ) アクリレート、2- (3'-エチルシクロ ヘキシルメチル) -2-プロピル (メタ) アクリレー ト、2-(4'-エチルシクロヘキシルメチル)-2-プロピル (メタ) アクリレート、2-(2'-メトキシ シクロヘキシルメチル) -2-プロピル (メタ) アクリ レート、2-(3'-メトキシシクロヘキシルメチル) -2-プロピル (メタ) アクリレート、2-(4'-メ トキシシクロヘキシルメチル) -2-プロピル (メタ) 20 アクリレート、2-(1'-ノルボルニルメチル)-2 ープロピル (メタ) アクリレート、2- (1'-アダマ ンチルメチル) -2-プロピル (メタ) アクリレート、 2- (トリシクロデカニルメチル) -2-プロピル (メ タ) アクリレート、

【0010】2-ベンジルー2ープロピル(メタ)アク リレート、2-(2'-メチルベンジル)-2-プロピ ル(メタ)アクリレート、2-(3'-メチルベンジ ル) -2-プロピル (メタ) アクリレート、2-(4) ーメチルベンジル) -2-プロピル (メタ) アクリレー ト、2-(2'-エチルベンジル)-2-プロピル(メ タ) アクリレート、2-(3'-エチルベンジル)-2 ープロピル (メタ) アクリレート、2-(4'-エチル ベンジル) -2-プロピル (メタ) アクリレート、2-(2'ーメトキシベンジル)ー2ープロピル (メタ) ア クリレート、2-(3'-メトキシベンジル)-2-プ ロピル (メタ) アクリレート、2-(4'-メトキシベ ンジル) -2-プロピル (メタ) アクリレート、2-(1'-ナフチルメチル)-2-プロピル (メタ) アク リレート等を挙げることができる。

【0011】(A)共重合体において、繰返し単位 (1) は単独でまたは2種以上が存在することができ る。(A) 共重合体中の繰返し単位(1) の含有量は、 全繰返し単位に対して、通常、5~60重量%、好まし くは5~50重量%、さらに好ましくは5~45重量% である。この場合、繰返し単位(1)の含有量が5重量 %以下では、特に、定在波発生に対する抑制効果が低下 する傾向があり、一方60重量%を超えると、レジスト としての感度が低下する傾向がある。

【0012】(A) 共重合体の好ましい例としては、以

ることができる。

共重合体(A1):共重合体(A1)は、前記繰返し単 位(1)と下記式(2)で表される繰り返し単位(以 下、「繰返し単位(2)」という。)とを含む共重合体 からなる。

[0013]

【化3】

$$- \left(\begin{array}{c} R^3 \\ C \\ OH \end{array} \right) \qquad \cdots \qquad (2)$$

〔式(2)において、R3は水素原子またはメチル基を*

*示す。]

【0014】繰返し単位(2)としては、特に、p-ヒ ドロキシスチレン等に由来する単位が好ましい。共重合 体(A1)において、繰返し単位(2)は単独でまたは 2種以上が存在することができる。共重合体 (A1) 中 の繰返し単位(2)の含有量は、全繰返し単位に対し、 て、通常、90重量%以下、好ましくは85重量%以 下、さらに好ましくは40~80重量%である。

【0015】共重合体 (A2) : 共重合体 (A2) は、 10 前記繰返し単位(1)と下記式(3)に示す繰返し単位 (3-1) および繰返し単位 (3-2) とを有する共重 合体からなる。

[0016] 【化4】

$$(3-1) \qquad (3-2)$$

〔式(3)において、AおよびBは相互に独立に水素原 子または酸の存在下で解離して酸性官能基を生じる炭素 数1~20の酸解離性有機基(以下、「酸解離性有機 基」という。)を示し、且つAおよびBの少なくとも一 30 方が酸解離性有機基であり、XおよびYは相互に独立に 水素原子または炭素数1~4のアルキル基を示し、nは 0~3の整数である。]

【0017】繰返し単位(3-1)における酸解離性有 機基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキ シカルボニル基、n-プロポキシカルボニル基、i-プ ロポキシカルボニル基、n-ブトキシカルボニル基、2 ーメチルプロポキシカルボニル基、1ーメチルプロポキ シカルボニル基、tーブトキシカルボニル基、nーペン チルオキシカルボニル基、n-ヘキシルオキシカルボニ 40 ル基、n-ヘプチルオキシカルボニル基、n-オクチル オキシカルボニル基、nーデシルオキシカルボニル基、 シクロペンチルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオ キシカルボニル基、4-t-ブチルシクロヘキシルオキ シカルボニル基、シクロヘプチルオキシカルボニル基、 シクロオクチルオキシカルボニル基等の (シクロ) アル コキシカルボニル基;フェノキシカルボニル基、4-t ーブチルフェノキシカルボニル基、1-ナフチルオキシ カルボニル基等のアリーロキシカルボニル基;ベンジル

ルボニル基、フェネチルオキシカルボニル基、4-t-ブチルフェネチルオキシカルボニル基等のアラルキルオ キシカルボニル基; 1-メトキシエトキシカルボニル 基、1-エトキシエトキシカルボニル基、1-n-プロ ポキシエトキシカルボニル基、1-i-プロポキシエト キシカルボニル基、1-n-ブトキシエトキシカルボニ ル基、1一(2'ーメチルプロポキシ) エトキシカルボ ニル基、1一(1'ーメチルプロポキシ)エトキシカル ボニル基、1-t-ブトキシエトキシカルボニル基、1 ―シクロヘキシルオキシエトキシカルボニル基、1― (4'-t-ブチルシクロヘキシルオキシ) エトキシカ ルボニル基等の1-(シクロ)アルキルオキシエトキシ カルボニル基;

【0018】1-フェノキシエトキシカルボニル基、1 —(4'— t -ブチルフェノキシ)エトキシカルボニル 基、1一(1'一ナフチルオキシ)エトキシカルボニル 基等の1一アリーロキシエトキシカルボニル基;1一ベ ンジルオキシエトキシカルボニル基、1―(4'―t-ブチルベンジルオキシ) エトキシカルボニル基、1-フ ェネチルオキシエトキシカルボニル基、1-(4'-t ーブチルフェネチルオキシ)エトキシカルボニル基等の 1-アラルキルオキシエトキシカルボニル基;メトキシ カルボニルメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル オキシカルボニル基、4-t-ブチルベンジルオキシカ 50 メトキシカルボニル基、n-プロポキシカルボニルメト

キシカルボニル基、i-プロポキシカルボニルメトキシ カルボニル基、n-ブトキシカルボニルメトキシカルボ ニル基、2-メチルプロポキシカルボニルメトキシカル ボニル基、1一メチルプロポキシカルボニルメトキシカ ルボニル基、t-ブトキシカルボニルメトキシカルボニ ル基、シクロヘキシルオキシカルボニルメトキシカルボ ニル基、4-t-ブチルシクロヘキシルオキシカルボニ ルメトキシカルボニル基等の(シクロ)アルコキシカル ボニルメトキシカルボニル基;メトキシカルボニルメチ ル基、エトキシカルボニルメチル基、n-プロポキシカ 10 ルボニルメチル基、i-プロポキシカルボニルメチル 基、nーブトキシカルボニルメチル基、2―メチルプロ ポキシカルボニルメチル基、1-メチルプロポキシカル ボニルメチル基、 t ーブトキシカルボニルメチル基、シ クロヘキシルオキシカルボニルメチル基、4-t-ブチ ルシクロヘキシルオキシカルボニルメチル基等の (シク ロ) アルコキシカルボニルメチル基;

【0019】フェノキシカルボニルメチル基、4ーt-ブチルフェノキシカルボニルメチル基、1―ナフチルオ チル基;ベンジルオキシカルボニルメチル基、4 - t -ブチルベンジルオキシカルボニルメチル基、フェネチル オキシカルボニルメチル基、4-t-ブチルフェネチル オキシカルボニルメチル基等のアラルキルオキシカルボ ニルメチル基;2―メトキシカルボニルエチル基、2― エトキシカルボニルエチル基、2-n-プロポキシカル ボニルエチル基、2-i-プロポキシカルボニルエチル 基、2-n-ブトキシカルボニルエチル基、2-(2) ーメチルプロポキシ)カルボニルエチル基、2-(1' ーメチルプロポキシ) カルボニルエチル基、2-t-ブ 30 トキシカルボニルエチル基、2―シクロヘキシルオキシ カルボニルエチル基、2-(4'-t-ブチルシクロへ キシルオキシカルボニル) エチル基等の2-(シクロ) アルコキシカルボニルエチル基; 2-フェノキシカルボ ニルエチル基、2―(4'― t ーブチルフェノキシカル ボニル) エチル基、2-(1'-ナフチルオキシカルボ ニル)エチル基等の2-アリーロキシカルボニルエチル 基;2―ベンジルオキシカルボニルエチル基、2― (4'-t-ブチルベンジルオキシカルボニル) エチル 基、2-フェネチルオキシカルボニルエチル基、2-(4'-t-ブチルフェネチルオキシカルボニル) エチ ル基等の2-アラルキルオキシカルボニルエチル基や。 テトラヒドロフラニルオキシカルボニル基、テトラヒド ロピラニルオキシカルボニル基等を挙げることができ る。これらの酸解離性有機基のうち特に好ましくは、1 一メチルプロポキシカルボニル基、t-ブトキシカルボ ニル基、tーブトキシカルボニルメトキシカルボニル基

【0020】また、繰返し単位(3-1)におけるXお よびYの炭素数1~4のアルキル基としては、例えば、

メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル 基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、 t ーブチル基等を挙げることが出来る。また、繰返し単 位(3-1)におけるnとしては、0または1が好まし い。

【0021】繰返し単位(3-1)を与える単量体の具 体例としては、5-メトキシカルボニルビシクロ[2. 2. 1] $^{-2}$ $^{-2}$ $^{-1}$ $^{-2}$ $^{-1}$ $^{-2}$ $^{-1}$ $^{-2}$ $^{-1}$ ブトキシカルボニルビシクロ[2.2.1] ヘプト-2 ーエン、5-t-ブトキシカルボニルメトキシカルボニ ルビシクロ[2.2.1] ヘプトー2ーエン、5一テト ラヒドロピラニルオキシカルボニルビシクロ[2.2. 1] ヘプト-2-エン、5-メチル-5-エトキシカル ボニルビシクロ[2.2.1] ヘプト-2-エン、5-メチル-5-t-ブトキシカルボニルビシクロ[2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-メチル-5-t-ブト キシカルボニルメトキシカルボニルビシクロ[2.2. 1] ヘプトー2ーエン、5ーメチルー5ーテトラヒドロ キシカルボニルメチル基等のアリーロキシカルボニルメ 20 ピラニルオキシカルボニルビシクロ [2.2.1] ヘプ トー2ーエン、5,6ージ(メトキシカルボニル)ビシ クロ[2.2.1] ヘプトー2ーエン、5,6ージ(t ーブトキシカルボニル) ビシクロ [2.2.1] ヘプト -2-エン、5,6-ジ(シクロヘキシルオキシカルボ ニル) ビシクロ[2.2.1] ヘプト-2-エン、5、 6 - ジ (t - ブトキシカルボニルメトキシカルボニル) ビシクロ[2.2.1] ヘプト-2-エン、5,6-ジ (テトラヒドロピラニルオキシカルボニル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

【0022】8-t-ブトキシカルボニルテトラシクロ

 $[4. \ 4. \ 0. \ 1^{2.5}. \ 1^{7.10}]$ $| \vec{r} \vec{r} \vec{r} - 3 - \vec{r} \vec{r}$ 8

— t ーブトキシカルボニルメトキシカルボニルテトラシ クロ [4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}] ドデカー3ーエ ン、8-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルテトラ シクロ [4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}] ドデカー3ーエ ン、8-メチル-8-t-ブトキシカルボニルテトラシ クロ[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]ドデカー3-エ ン、8-メチル-8-t-ブトキシカルボニルメトキシ カルボニルテトラシクロ $[4.4.0.1^{2.5}]$ 17.10] ドデカー3ーエン、8ーメチルー8ーテトラヒ 40 ドロピラニルオキシカルボニルテトラシクロ[4.4. 0. $1^{2.5}$. $1^{7.10}$] \vec{r} $\vec{$ (tーブトキシカルボニル) テトラシクロ [4.4. 0. $1^{2.5}$. $1^{7.10}$] \vec{F} \vec{D} $\vec{$ (tーブトキシカルボニルメトキシカルボニル) テトラ シクロ [4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}] ドデカー3ーエ ン、8、9-ジ(テトラヒドロピラニルオキシカルボニ ル) テトラシクロ [4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}] ドデ カー3-エン、等を挙げることができる。これらの単量 50 体のうち、5-t-ブトキシカルボニルビシクロ[2.

q

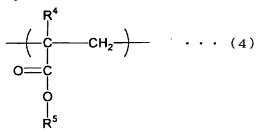
2. 1] ヘプト-2-エン、8-t-ブトキシカルボニ ルテトラシクロ $[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]$ ドデカ -3-エン等が好ましい。共重合体(A2)において、 繰返し単位(3-1)は単独でまたは2種以上が存在す ることができる。また、繰返し単位 (3-2) は、無水 マレイン酸に由来する単位である。

【0023】共重合体(A2)中の繰返し単位(3-1) の含有量は、全繰返し単位に対して、通常、20~ 70重量%、好ましくは20~60重量%、さらに好ま しくは25~60重量%であり、また繰返し単位 (3-10) 2) の含有量は、全繰返し単位に対して、通常、5~7 0重量%、好ましくは10~50重量%、さらに好まし くは10~45重量%である。

【0024】共重合体(A3):共重合体(A3)は、 前記繰返し単位(1)と下記式(4)で表される繰返し 単位(但し、繰返し単位(1)を除く。)(以下、「繰 返し単位(4)」という。)とを有する共重合体からな る。

[0025]

【化5】



〔式(4)において、R⁴は水素原子、メチル基または 数1~20の有機基を示す。〕

【0026】繰返し単位(4)を与える単量体として は、例えば、(メタ) アクリル酸、(メタ) アクリル酸 ノルボルニル、(メタ) アクリル酸イソボルニル、(メ タ) アクリル酸トリシクロデカニル、(メタ) アクリル 酸テトラシクロデカニル、 (メタ) アクリル酸ジシクロ ペンテニル、(メタ) アクリル酸アダマンチル、(メ タ) アクリル酸アダマンチルメチル、(メタ) アクリル 酸1-メチルアダマンチル、 (メタ) アクリル酸メチ ル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸 n 40 ープロピル、 (メタ) アクリル酸 i ープロピル、 (メ タ) アクリル酸 n - ブチル、(メタ) アクリル酸 i - ブ チル、 (メタ) アクリル酸sec-ブチル、 (メタ) ア クリル酸 t - ブチル、(メタ) アクリル酸2-ヒドロキ シエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピ ル、(メタ) アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、(メ タ) アクリル酸シクロプロピル、(メタ) アクリル酸シ クロペンチル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル、 (メタ) アクリル酸シクロヘキセニル、(メタ) アクリ

2-シクロプロピルオキシカルボニルエチル (メタ) アクリル酸2-シクロペンチルオキシカルボニルエチ ル、(メタ) アクリル酸2-シクロヘキシルオキシカル ボニルエチル、(メタ) アクリル酸2-シクロヘキセニ ルオキシカルボニルエチル、 (メタ) アクリル酸2-(4'ーメトキシシクロヘキシル)オキシカルボニルエ チル、(メタ) アクリル酸2-カルボキシエチル、(メ タ)アクリル酸2-カルボキシプロピル、(メタ)アク リル酸3-カルボキシプロピル、(メタ) アクリル酸4 -カルボキシブチル、(メタ) アクリル酸4-カルボキ シシクロヘキシル、(メタ) アクリル酸カルボキシトリ シクロデカニル、(メタ) アクリル酸カルボキシテトラ シクロデカニル等の (メタ) アクリル酸エステル類;α -ヒドロキシメチルアクリル酸メチル、α-ヒドロキシ メチルアクリル酸エチル、αーヒドロキシメチルアクリ ル酸n-プロピル、α-ヒドロキシメチルアクリル酸n ーブチル等の α - ヒドロキシメチルアクリル酸エステル 類を挙げることができる。共重合体(A3)において、 繰返し単位(4)は単独でまたは2種以上が存在するこ 20 とができる。

【0027】また、前記共重合体(A1)、共重合体 (A2) および共重合体 (A3) はそれぞれ、前述した 各繰返し単位以外の繰返し単位(以下、「他の繰返し単 位(α)」という)を1種以上有することもできる。他 の繰返し単位 (α) を与える単量体としては、例えば、 スチレン、αーメチルスチレン、οーメチルスチレン、 m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、o-メトキ シスチレン、mーメトキシスチレン、pーメトキシスチ レン、o-t-ブトキシスチレン、m-t-ブトキシス ヒドロキシメチル基を示し、 R^5 は水素原子または炭素 30 チレン、p-t-ブトキシスチレン、p-(1-メトキ シエトキシ) スチレン、p-(1-エトキシエトキシ) スチレン、p-(1-n-プロポキシエトキシ) スチレ ン、p-(1-i-プロポキシエトキシ) スチレン、p - (1-n-ブトキシエトキシ) スチレン、p- (1t-ブトキシエトキシ) スチレン、p-(1-n-ペン チルオキシエトキシ) スチレン、p- (1-n-ヘキシ ルオキシエトキシ) スチレン、p-(1-シクロペンチ ルオキシエトキシ) スチレン、p- (1-シクロヘキシ ルオキシエトキシ) スチレン、p-(1-ベンジルオキ シエトキシ)スチレン、p-{1-(1'-ナフチルメ トキシ) エトキシ} スチレン、

【0028】p-(1-メトキシプロポキシ) スチレ ン、p-(1-エトキシプロポキシ) スチレン、p-(1-n-プロポキシプロポキシ) スチレン、p-(1 - i - プロポキシプロポキシ) スチレン、p-(1-n ーブトキシプロポキシ) スチレン、p-(1-t-ブト キシプロポキシ) スチレン、p- (1-n-ペンチルオ キシプロポキシ) スチレン、p- (1-n-ヘキシルオ キシプロポキシ) スチレン、p-(1-シクロペンチル ル酸4-メトキシシクロヘキシル、(メタ) アクリル酸 50 オキシプロポキシ) スチレン、p- (1-シクロヘキシ

ルオキシプロポキシ) スチレン、p-(1-ベンジルオ キシプロポキシ)スチレン、p-{1-(1'-ナフチ ルメトキシ) プロポキシ} スチレン、p - (1 - メトキ シブトキシ) スチレン、p- (1-エトキシブトキシ) スチレン、p-(1-n-プロポキシブトキシ) スチレ ン、p-(1-i-プロポキシブトキシ) スチレン、p - (1-n-ブトキシブトキシ) スチレン、p- (1t-ブトキシブトキシ) スチレン、p-(1-n-ペン チルオキシブトキシ) スチレン、p - (1 - n - ヘキシ ルオキシブトキシ) スチレン、p-(1-シクロペンチ 10 ルオキシブトキシ) スチレン、p-(1-シクロヘキシ ルオキシブトキシ) スチレン、p-(1-ベンジルオキ シブトキシ)スチレン、p-{1-(1'-ナフチルメ トキシ)ブトキシ}スチレン、

[0029]p-(1-メトキシ-2-メチルプロポキシ) スチレン、p-(1-エトキシ-2-メチルプロポ キシ) スチレン、p-(1-n-プロポキシ-2-メチ ルプロポキシ) スチレン、p-(1-i-プロポキシー 2-メチルプロポキシ) スチレン、p-(1-n-ブト キシー2ーメチルプロポキシ) スチレン、p-(1-t-20)ーブトキシー2-メチルプロポキシ)スチレン、p-(1-n-ペンチルオキシ-2-メチルプロポキシ)ス チレン、p-(1-n-ヘキシルオキシ-2-メチルプ ロポキシ) スチレン、p-(1-シクロペンチルオキシ -2-メチルプロポキシ)スチレン、p-(1-シクロ ヘキシルオキシー2-メチルプロポキシ)スチレン、p - (1-ベンジルオキシー2-メチルプロポキシ) スチ レン、p-{1-(1'-ナフチルメトキシ)-2-メ チルプロポキシ} スチレン、p-(1-メトキシペンチ ルオキシ) スチレン、p-(1-エトキシペンチルオキ 30 シ) スチレン、p-(1-n-プロポキシペンチルオキ シ) スチレン、p-(1-i-プロポキシペンチルオキ シ) スチレン、p-(1-n-ブトキシペンチルオキ シ) スチレン、p-(1-t-ブトキシペンチルオキ シ)スチレン、p-(1-n-ペンチルオキシペンチル オキシ) スチレン、p-(1-n-ヘキシルオキシペン チルオキシ)スチレン、p-(1-シクロペンチルオキ シペンチルオキシ) スチレン、p-(1-シクロヘキシ ルオキシペンチルオキシ) スチレン、p-(1-ベンジ ルオキシペンチルオキシ)スチレン、p-{1-(1' ーナフチルメトキシ)ペンチルオキシ)スチレン、

【0030】p-(1-メトキシ-2, 2-ジメチルプロポキシ) スチレン、p-(1-エトキシ-2, 2-ジ メチルプロポキシ) スチレン、p-(1-n-プロポキ シー2, 2-ジメチルプロポキシ) スチレン、p-(1)- i - プロポキシ-2, 2 - ジメチルプロポキシ) スチ レン、p-(1-n-ブトキシ-2、2-ジメチルプロ ポキシ) スチレン、p-(1-t-ブトキシ-2、2-ジメチルプロポキシ)スチレン、p-(1-n-ペンチ ルオキシー2、2ージメチルプロポキシ) スチレン、p 50 シ} スチレン、

- (1-n-ヘキシルオキシ-2,2-ジメチルプロポ キシ) スチレン、p-(1-シクロペンチルオキシ-2, 2-ジメチルプロポキシ) スチレン、p-(1-シ クロヘキシルオキシー2, 2-ジメチルプロポキシ)ス チレン、p-(1-ベンジルオキシ-2、2-ジメチル プロポキシ) スチレン、p-{1-(1'-ナフチルメ トキシ) -2, 2-ジメチルプロポキシ} スチレン、p - (1-メチル-1-メトキシエトキシ) スチレン、p - (1-メチル-1-エトキシエトキシ) スチレン、p - (1-メチル-1-n-プロポキシエトキシ) スチレ ン、p-(1-メチル-1-i-プロポキシエトキシ) スチレン、p- (1-メチル-1-n-ブトキシエトキ シ) スチレン、p-(1-メチル-1-t-ブトキシエ トキシ) スチレン、p-(1-メチル-1-n-ペンチ ルオキシエトキシ) スチレン、p- (1-メチル-1n-ヘキシルオキシエトキシ) スチレン、p- (1-メ チルー1 – シクロペンチルオキシエトキシ) スチレン、 p-(1-メチル-1-シクロヘキシルオキシエトキ シ) スチレン、p-(1-メチル-1-ベンジルオキシ エトキシ) スチレン、p - {1-メチル-1- (1'-ナフチルメトキシ) エトキシ} スチレン、

【0031】p-(1-メチル-1-メトキシプロポキ シ) スチレン、p-(1-メチル-1-エトキシプロポ キシ) スチレン、p-(1-メチル-1-n-プロポキ シプロポキシ) スチレン、p-(1-メチル-1-i-プロポキシプロポキシ) スチレン、p - (1 - メチルー 1-n-ブトキシプロポキシ)スチレン、p-(1-x)チルー1-t-ブトキシプロポキシ)スチレン、p-(1-メチル-1-n-ペンチルオキシプロポキシ) ス チレン、p-(1-メチル-1-n- ヘキシルオキシプロポキシ) スチレン、p- (1-メチル-1-シクロペ ンチルオキシプロポキシ) スチレン、p-(1-メチル -1-シクロヘキシルオキシプロポキシ)スチレン、p - (1-メチル-1-ベンジルオキシプロポキシ) スチ レン、p-{1-メチル-1-(1'-ナフチルメトキ シ)プロポキシ} スチレン、p-(1-メチル-1-メ トキシブトキシ) スチレン、p-(1-メチル-1-エ トキシブトキシ) スチレン、p-(1-メチル-1-n ープロポキシブトキシ) スチレン、p - (1-メチルー 1-i-プロポキシブトキシ)スチレン、p-(1-メ チルー1-n-ブトキシブトキシ) スチレン、p- (1 ーメチルー1ーtーブトキシブトキシ) スチレン、p-(1-メチル-1-n-ペンチルオキシブトキシ) スチ レン、p-(1-メチル-1-n-ヘキシルオキシブト キシ) スチレン、p-(1-メチル-1-シクロペンチ ルオキシブトキシ) スチレン、p- (1-メチル-1-シクロヘキシルオキシブトキシ) スチレン、p-(1-メチルー1-ベンジルオキシブトキシ)スチレン、p-{1-メチル-1-(1'-ナフチルメトキシ)ブトキ

40

[0032] p - (1 - x + y - 1 - x + 2 - 2 -チルプロポキシ)スチレン、p-(1-メチル-1-エ トキシ-2-メチルプロポキシ) スチレン、p-(1-メチルー1-n-プロポキシー2-メチルプロポキシ) スチレン、p-(1-メチル-1-i-プロポキシ-2 ーメチルプロポキシ)スチレン、p-(1-メチル-1 -n-ブトキシ-2-メチルプロポキシ) スチレン、p - (1-メチル-1-t-ブトキシ-2-メチルプロポ キシ) スチレン、p-(1-メチル-1-n-ペンチル オキシー2-メチルプロポキシ)スチレン、p-(1-10)メチルー1-n-ヘキシルオキシー2-メチルプロポキ シ) スチレン、p-(1-メチル-1-シクロペンチル オキシー2-メチルプロポキシ) スチレン、p-(1-メチルー1-シクロヘキシルオキシー2-メチルプロポ キシ) スチレン、p-(1-メチル-1-ベンジルオキ シー2-メチルプロポキシ) スチレン、p-{1-メチ ルー1-(1'-ナフチルメトキシ)-2-メチルプロ ポキシ} スチレン、p-(1-メチル-1-メトキシペ ンチルオキシ) スチレン、p-(1-メチル-1-エト キシペンチルオキシ) スチレン、p-(1-メチル-1) 20 -n-プロポキシペンチルオキシ) スチレン、p-(1)-メチル-1-i-プロポキシペンチルオキシ) スチレ ン、p-(1-メチル-1-n-ブトキシペンチルオキ シ) スチレン、p-(1-メチル-1-t-ブトキシペ ンチルオキシ)スチレン、p-(1-メチル-1-n-ペンチルオキシペンチルオキシ)スチレン、p-(1-メチルー1-n-ヘキシルオキシペンチルオキシ) スチ レン、p-(1-メチル-1-シクロペンチルオキシペ ンチルオキシ)スチレン、p-(1-メチル-1-シク ロヘキシルオキシペンチルオキシ) スチレン、p-(1 30 -メチル-1-ベンジルオキシペンチルオキシ) スチレ ン、p-{1-メチル-1-(1'-ナフチルメトキ シ)ペンチルオキシ}スチレン、

[0033] p - (1-x+v-1-x+v-2, 2)ージメチルプロポキシ) スチレン、p-(1-メチルー 1-エトキシー2, 2-ジメチルプロポキシ) スチレ ン、p-(1-メチル-1-n-プロポキシ-2, 2-ジメチルプロポキシ)スチレン、p-(1-メチル-1 - i -プロポキシ-2,2-ジメチルプロポキシ)スチ $\nu\nu$, $p-(1-x+\nu-1-n-7++\nu-2, 2-$ ジメチルプロポキシ)スチレン、p-(1-メチル-1 -t-ブトキシ-2,2-ジメチルプロポキシ)スチレ ン、p-(1-メチル-1-n-ペンチルオキシー2, 2-ジメチルプロポキシ)スチレン、p-(1-メチル $-1-n-\alpha+\nu$ ルオキシー2,2-ジメチルプロポキ シ) スチレン、p-(1-メチル-1-シクロペンチル オキシー2,2ージメチルプロポキシ)スチレン、p-(1-メチル-1-シクロヘキシルオキシ-2,2-ジ メチルプロポキシ)スチレン、p-(1-メチル-1-ベンジルオキシー2,2ージメチルプロポキシ)スチレ 50

40

ン、p-{1-メチル-1-(1'-ナフチルメトキ シ) -2,2-ジメチルプロポキシ} スチレン、p-メ トキシカルボニルオキシスチレン、p-エトキシカルボ ニルオキシスチレン、p-n-プロピルオキシカルボニ ルオキシスチレン、p-i-プロピルオキシカルボニル オキシスチレン、p-n-ブトキシカルボニルオキシス チレン、p-i-ブトキシカルボニルオキシスチレン、 p-sec-ブトキシカルボニルオキシスチレン、pt -ブトキシカルボニルオキシスチレン、p-シクロへ キシルオキシカルボニルオキシスチレン、pーメトキシ カルボニルメトキシスチレン、p-エトキシカルボニル メトキシスチレン、p-n-プロピルオキシカルボニル メトキシスチレン、p-i-プロピルオキシカルボニル メトキシスチレン、p-n-ブトキシカルボニルメトキ シスチレン、p-i-ブトキシカルボニルメトキシスチ レン、p-sec-ブトキシカルボニルメトキシスチレ ン、p-t-ブトキシカルボニルメトキシスチレン、p ーシクロヘキシルオキシカルボニルメトキシスチレン等 のビニル芳香族化合物;

【0034】マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、メサ コン酸、シトラコン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、 無水シトラコン酸等の不飽和カルボン酸あるいはそれら の酸無水物類;前記不飽和カルボン酸のメチルエステ ル、エチルエステル、n-プロピルエステル、i-プロ ピルエステル、n-ブチルエステル、i-ブチルエステ ル、secーブチルエステル、tーブチルエステル、n ーアミルエステル、nーヘキシルエステル、シクロヘキ シルエステル、2ーヒドロキシエチルエステル、2ーヒ ドロキシプロピルエステル、3-ヒドロキシプロピルエ ステル、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルエ ステル、ベンジルエステル、イソボルニルエステル、ト リシクロデカニルエステル、1-アダマンチルエステル 等のエステル類; (メタ) アクリロニトリル、マレイン ニトリル、フマロニトリル、メサコンニトリル、シトラ コンニトリル、イタコンニトリル等の不飽和ニトリル 類;(メタ)アクリルアミド、クロトンアミド、マレイ ンアミド、フマルアミド、メサコンアミド、シトラコン アミド、イタコンアミド等の不飽和アミド類;マレイミ ド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレ イミド等の不飽和イミド類; (メタ) アリルアルコール 等の不飽和アルコール類や、N-ビニルアニリン、ビニ ルピリジン類、Nービニルー ε ーカプロラクタム、Nー ビニルピロリドン、Nービニルイミダゾール、Nービニ ルカルバゾール等を挙げることができる。

【0035】これらの単量体のうち、スチレン、p-t ーブトキシスチレン、p-(1-メトキシエトキシ)ス チレン、p-(1-エトキシエトキシ) スチレン、p-(1-シクロヘキシルオキシエトキシ) スチレン、p-(1-ベンジルオキシエトキシ) スチレン、p-{1-(1'-ナフチルメトキシ) エトキシ)] スチレン、p

- (1-メトキシプロポキシ) スチレン、p- (1-エ トキシプロポキシ) スチレン、p - (1 - ベンジルオキ シプロポキシ)スチレン、p-{1-(1'-ナフチル メトキシ)プロポキシ」スチじン、p-(1-メチルー 1-メトキシエトキシ) スチレン等が好ましい。

【0036】共重合体 (A1)、共重合体 (A2) およ び共重合体(A3)中の他の繰返し単位(a)の含有量 は、全繰返し単位に対して、通常、40重量%以下、好 ましくは35重量%以下である。また、共重合体 (A 1) および共重合体 (A2) はそれぞれ、他の繰返し単 10 位 (α) として、さらに前記繰返し単位 (4) を1種以 上有することもできる。これらの場合における繰返し単 位(4)を与える好ましい単量体としては、(メタ)ア クリル酸 t ーブチルを挙げることができる。

【0037】さらに、前記共重合体(A1)、共重合体 (A2) および共重合体 (A3) はそれぞれ、前述した 各繰返し単位以外に、分子中に2個以上の重合性不飽和 基を有する多官能性単量体に由来する繰返し単位 (以 下、「他の繰返し単位 (β)」という。)を1種以上有 することができる。他の繰返し単位(β)を与える多官 20 能性単量体としては、例えば、2価以上の多価アルコー ル、ポリエーテルジオール、ポリエステルジオール等の 分子中に2個以上の水酸基を有する化合物と(メタ)ア クリル酸とのエステル類; エポキシ樹脂に代表される分 子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物と(メタ) アクリル酸との付加物類;分子中に2個以上のアミノ基 を有する化合物と(メタ)アクリル酸との縮合物類等を 挙げることができ、具体的には、エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ジエチレングリコールジ (メ タ) アクリレート、トリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、プロピレングリコールジ (メタ) アクリ レート、ジプロピレングリコールジ (メタ) アクリレー ト、トリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレー ト、1,4ーブタンジオールジ(メタ)アクリレート、 トリメチロールプロパンジ (メタ) アクリレート、トリ メチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタ エリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ペンタエリ スリトールテトラ (メタ) アクリレート、トリシクロデ カンジメタノールジ (メタ) アクリレート、2、5-ジ メチルー2, 5-ヘキサンジオールジ (メタ) アクリレ 40 ート、N、N'ーメチレンビス (メタ) アクリルアミド のほか、ビスフェノールAのエチレングリコール付加物 のジ (メタ) アクリレート、ビスフェノールAのプロピ ルグリコール付加物のジ (メタ) アクリレート等の (ポ リ)アルキレングリコール誘導体のジ (メタ) アクリレ ート類や、ビスフェノールAジグリシジルエーテルの (メタ) アクリル酸二付加物等のエポキシ (メタ) アク リレート類等を挙げることができる。

【0038】これらの多官能性単量体のうち、特に、エ

デカンジメタノールジ (メタ) アクリレート、2、5-ジメチルー2, 5-ヘキサンジオールジ (メタ) アクリ レート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルの (メ タ) アクリル酸二付加物等が好ましい。共重合体 (A 1) 、共重合体(A2) および共重合体(A3) が他の 繰返し単位(β)を有することにより、これらの共重合 体中に適度の架橋構造が導入されて、重合体分子鎖の運 動性を低下させ、それにより熱変形を抑制して、耐熱性 などを改良することができる。また、他の繰返し単位

(β) に基づく架橋構造が酸解離性を有する場合は、他 の繰返し単位 (β) をもたない直鎖状樹脂の場合や架橋 構造が酸解離性をもたない場合と比べて、露光による分 子量低下が大きくなり、露光部と未露光部との現像液に 対する溶解速度差が増大する結果、解像度をより向上さ せることもできる。共重合体 (A1)、共重合体 (A 2) および共重合体 (A3) 中の他の繰返し単位 (β) の含有量は、全繰返し単位に対して、通常、10重量% 以下、好ましくは1~7重量%である。

【0039】共重合体(A1)、共重合体(A2)およ び共重合体(A3)は、例えば、下記(イ)~(ホ)等 の方法により製造することが出来る。

アセトキシスチレン類と繰返し単位(1)を与 える単量体とを、場合により他の繰返し単位を与える単 量体と共に、例えばラジカル重合開始剤を適宜に選定し て、塊状重合、溶液重合、沈殿重合、乳化重合、懸濁重 合、塊状一懸濁重合等の適宜の方法により共重合したの ち、塩基性触媒を用いて、共重合体中のアセチル基を選 択的に加水分解および/または加溶媒分解して共重合体 (A1)を製造する方法。

t -ブトキシスチレン類と繰り返し単位 (1) 30 (D) を与える単量体とを、場合により他の繰返し単位を与え る単量体と共に、例えばラジカル重合開始剤を適宜に選 定して、塊状重合、溶液重合、沈殿重合、乳化重合、懸 濁重合、塊状-懸濁重合等の適宜の方法により共重合す るか、あるいは適当な溶媒中でリビングアニオン重合法 により共重合したのち、酸性触媒を用いて、共重合体中 の t ーブチル基の少なくとも一部を、選択的に加水分解 および/または加溶媒分解して共重合体 (A1) 製造す る方法。

(/\) 繰返し単位(1)を与える単量体と繰返し単位 (2) を与える単量体とを、場合により他の繰返し単位 を与える単量体と共に、例えばラジカル重合開始剤を適 宜に選定して、塊状重合、溶液重合、沈殿重合、乳化重 合、懸濁重合、塊状ー懸濁重合等の適宜の方法により共 重合することによって、共重合体 (A1) を製造する方 法。

(二)繰返し単位(1)を与える単量体と繰返し単位 (3-1)を与える単量体および繰り返し単位(3-2) を与える単量体とを、場合により他の繰返し単位を チレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリシクロ 50 与える単量体と共に、例えばラジカル重合開始剤を適宜

に選定して、塊状重合、溶液重合、沈殿重合、乳化重 合、懸濁重合、塊状ー懸濁重合等の適宜の方法により共 重合することによって、共重合体(A2)を製造する方

(ホ)繰返し単位(1)を与える単量体と繰返し単位 (4) を与える単量体とを、場合により他の繰返し単位 を与える単量体と共に、例えばラジカル重合開始剤を適 宜に選定して、塊状重合、溶液重合、沈殿重合、乳化重 合、懸濁重合、塊状-懸濁重合等の適宜の方法により共 重合することによって、共重合体(A3)を製造する方 10 法。

【0040】(A) 共重合体のゲルパーミエーションク ロマトグラフィ (GPC) によるポリスチレン換算重量 平均分子量(以下、「Mw」という。)は、次のとおり である。他の繰返し単位 (β) に基づく架橋構造をもた ない(A) 共重合体のMwは、通常、1,000~10 0,000、好ましくは3,000~40,000、さ らに好ましくは3,000~30,000である。この 場合、(A) 共重合体のMwが1,000未満である と、レジストとしての感度および耐熱性が低下する傾向 20 があり、一方100,000を超えると、レジストとし て現像液に対する溶解性が低下する傾向がある。他の繰 返し単位(β)に基づく架橋構造をもたない(A)共重 合体のMwとゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) によるポリスチレン換算数平均分子量 (以 下、「Mn」という。)との比(Mw/Mn)は、通 常、1.0~5.0、好ましくは1.0~4.0、さら に好ましくは1.0~3.0である。また、他の繰返し 単位 (β) に基づく架橋構造を有する (A) 共重合体の Mwは、通常、3,000~500,000、好ましく30 は5,000~400,000、さらに好ましくは8, 000~300,000である。この場合、(A) 共重 合体のMwが3,000未満であると、レジストとして の感度および耐熱性が低下する傾向があり、一方50 0,000を超えると、レジストとして現像性が低下し て、現像欠陥が生じやすくなる傾向がある。他の繰返し 単位(β)に基づく架橋構造を有する(A)共重合体の Mw/Mnは、通常、1.5~20.0、好ましくは 1. 5~15. 0である。

【0041】 (B) 感放射線性酸発生剤

本発明における(B)成分は、露光により酸を発生する 感放射線性酸発生剤(以下、「(B)酸発生剤」とい う。) からなる。(B) 酸発生剤としては、例えば、■ オニウム塩、■スルホン化合物、■スルホン酸エステル 化合物、■スルホンイミド化合物、■ジスルフォニルジ アゾメタン化合物、■ジスルフォニルメタン化合物等を 挙げることができる。これらの(B)酸発生剤の例を以 下に示す。

【0042】■オニウム塩:オニウム塩としては、例え ば、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム

塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ピリジニウム塩 等を挙げることができる。オニウム塩化合物の具体例と しては、ビス (4-t-ブチルフェニル) ヨードニウム ノナフルオローnーブタンスルホネート、ビス (4 – t ーブチルフェニル) ヨードニウムトリフルオロメタンス ルホネート、ビス (4-t-ブチルフェニル) ヨードニ ウムパーフルオローnーオクタンスルホネート、ビス (4-t-ブチルフェニル) ヨードニウムピレンスルホ ネート、ビス (4-t-ブチルフェニル) ヨードニウム n-ドデシルベンゼンスルホネート、ビス (4-t-ブ チルフェニル) ヨードニウムp-トルエンスルホネー ト、ビス (4-t-ブチルフェニル) ヨードニウムベン ゼンスルホネート、ビス (4-t-ブチルフェニル) ヨ ードニウム10-カンファースルホネート、ビス (4t - ブチルフェニル) ヨードニウムn - オクタンスルホ ネート、ビス (4-t-ブチルフェニル) ヨードニウム 2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス (4-t-ブチルフェニル) ヨードニウム4-トリフル オロメチルベンゼンスルホネート、ビス (4-t-ブチ ルフェニル) ヨードニウムパーフルオロベンゼンスルホ ネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオローn-ブ タンスルホネート、ジフェニルヨードニウムトリフルオ ロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフ ルオローnーオクタンスルホネート、ジフェニルヨード ニウムピレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムn ードデシルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニ ウムp-トルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウ ムベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム10 ーカンファースルホネート、ジフェニルヨードニウムn -オクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニル ヨードニウム4ートリフルオロメチルベンゼンスルホネ ート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロベンゼンス ルホネート、

【0043】ジ(p-トリル) ヨードニウムノナフルオ ローnーブタンスルホネート、ジ (pートリル) ヨード ニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジ (p-トリ ル) ヨードニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネ ート、ジ(pートリル)ヨードニウムピレンスルホネー ト、ジ (p-トリル) ヨードニウムn-ドデシルベンゼ ンスルホネート、ジ (p-トリル) ヨードニウムp-ト ルエンスルホネート、ジ (p-トリル) ヨードニウムベ ンゼンスルホネート、ジ (p-トリル) ヨードニウム1 0-カンファースルホネート、ジ (p-トリル) ヨード ニウムn-オクタンスルホネート、ジ (p-トリル) ョ ードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネー ト、ジ (p-トリル) ヨードニウム4-トリフルオロメ チルベンゼンスルホネート、ジ (pートリル) ヨードニ ウムパーフルオロベンゼンスルホネート、ジ(3,4-50 ジメチルフェニル) ヨードニウムノナフルオロー n ーブ

40

タンスルホネート、ジ(3,4-ジメチルフェニル)ョ ードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジ(3, 4-ジメチルフェニル) ヨードニウムパーフルオローn ーオクタンスルホネート、ジ ♥(3, 4 – ジメチルフェニ ル) ヨードニウムピレンスルホネート、ジ(3,4-ジ メチルフェニル) ヨードニウム n ードデシルベンゼンス ルホネート、ジ(3,4-ジメチルフェニル)ヨードニ ウムp-トルエンスルホネート、ジ(3,4-ジメチル フェニル)ヨードニウムベンゼンスルホネート、ジ (3, 4-ジメチルフェニル) ヨードニウム10-カン 10 ファースルホネート、ジ(3,4-ジメチルフェニル) ヨードニウムn-オクタンスルホネート、ジ(3,4-ジメチルフェニル) ヨードニウム2-トリフルオロメチ ルベンゼンスルホネート、ジ(3,4-ジメチルフェニ ル) ヨードニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスル

ホネート、ジ(3,4-ジメチルフェニル)ョードニウ

ムパーフルオロベンゼンスルホネート、

【0044】4-ニトロフェニル・フェニルヨードニウ ムノナフルオローnーブタンスルホネート、4ーニトロ フェニル・フェニルヨードニウムトリフルオロメタンス 20 ルホネート、4-ニトロフェニル・フェニルヨードニウ ムパーフルオローnーオクタンスルホネート、4ーニト ロフェニル・フェニルヨードニウムピレンスルホネー ト、4-ニトロフェニル・フェニルヨードニウムn-ド デシルベンゼンスルホネート、4-ニトロフェニル・フ エニルヨードニウムp-トルエンスルホネート、4-ニ トロフェニル・フェニルヨードニウムベンゼンスルホネ ート、4-ニトロフェニル・フェニルヨードニウム10 -カンファースルホネート、4-ニトロフェニル・フェ ロフェニル・フェニルヨードニウム2ートリフルオロメ チルベンゼンスルホネート、4-ニトロフェニル・フェ ニルヨードニウム4ートリフルオロメチルベンゼンスル ホネート、4-ニトロフェニル・フェニルヨードニウム パーフルオロベンゼンスルホネート、ジ(3-ニトロフ エニル) ヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホ ネート、ジ(3-ニトロフェニル) ヨードニウムトリフ ルオロメタンスルホネート、ジ(3-ニトロフェニル) ヨードニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネー ト、ジ (3-ニトロフェニル) ヨードニウムピレンスル 40 ホネート、ジ(3-ニトロフェニル) ヨードニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、ジ(3-ニトロフェニ ル) ヨードニウムp-トルエンスルホネート、ジ(3-ニトロフェニル) ヨードニウムベンゼンスルホネート、 ジ(3-ニトロフェニル) ヨードニウム10-カンファ ースルホネート、ジ (3-ニトロフェニル) ヨードニウ ムnーオクタンスルホネート、ジ(3-ニトロフェニ ル) ヨードニウム2ートリフルオロメチルベンゼンスル ホネート、ジ (3-ニトロフェニル) ヨードニウム4-

トロフェニル) ヨードニウムパーフルオロベンゼンスル ホネート

【0045】4ーメトキシフェニル・フェニルヨードニ ウムノナフルオローnーブタンスルホネート、4ーメト キシフェニル・フェニルヨードニウムトリフルオロメタ ンスルホネート、4ーメトキシフェニル・フェニルョー ドニウムパーフルオローn-オクタンスルホネート、4 ーメトキシフェニル・フェニルヨードニウムピレンスル ホネート、4-メトキシフェニル・フェニルヨードニウ ムnードデシルベンゼンスルホネート、4-メトキシフ エニル・フェニルヨードニウムpートルエンスルホネー ト、4-メトキシフェニル・フェニルヨードニウムベン ゼンスルホネート、4-メトキシフェニル・フェニルョ ードニウム10-カンファースルホネート、4-メトキ シフェニル・フェニルヨードニウムnーオクタンスルホ ネート、4-メトキシフェニル・フェニルヨードニウム 2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-メ トキシフェニル・フェニルヨードニウム4ートリフルオ ロメチルベンゼンスルホネート、4-メトキシフェニル ・フェニルヨードニウムパーフルオロベンゼンスルホネ ート、ジ(4-クロロフェニル)ヨードニウムノナフル オローnーブタンスルホネート、ジ(4-クロロフェニ ル) ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジ (4-クロロフェニル) ヨードニウムパーフルオロ-n ーオクタンスルホネート、ジ(4-クロロフェニル)ョ ードニウムピレンスルホネート、ジ(4-クロロフェニ ル) ヨードニウムnードデシルベンゼンスルホネート、 ジ(4-クロロフェニル)ョードニウムp-トルエンス ルホネート、ジ (4-クロロフェニル) ヨードニウムベ ニルヨードニウムn-オクタンスルホネート、4-ニト 30 ンゼンスルホネート、ジ(4-クロロフェニル)ョード ニウム10-カンファースルホネート、ジ(4-クロロ フェニル) ヨードニウム n ーオクタンスルホネート、ジ (4-クロロフェニル) ヨードニウム2ートリフルオロ メチルベンゼンスルホネート、ジ (4-クロロフェニ ル) ヨードニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスル ホネート、ジ(4-クロロフェニル) ヨードニウムパー フルオロベンゼンスルホネート、

【0046】ジ(4-トリフルオロメチルフェニル)ョ ードニウムノナフルオローn-ブタンスルホネート。ジ (4-トリフルオロメチルフェニル) ヨードニウムトリ フルオロメタンスルホネート、ジ (4-トリフルオロメ チルフェニル) ヨードニウムパーフルオローn-オクタ ンスルホネート、ジ(4-トリフルオロメチルフェニ ル) ヨードニウムピレンスルホネート、ジ (4-トリフ ルオロメチルフェニル) ヨードニウム n ードデシルベン ゼンスルホネート、ジ (4-トリフルオロメチルフェニ ル) ヨードニウムpートルエンスルホネート、ジ (4-トリフルオロメチルフェニル) ヨードニウムベンゼンス ルホネート、ジ(4 - トリフルオロメチルフェニル)ョ トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ(3-ニ 50 ードニウム10-カンファースルホネート、ジ(4-ト

リフルオロメチルフェニル) ヨードニウムnーオクタン スルホネート、ジ(4-トリフルオロメチルフェニル) ヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネ ート、ジ(4-トリプルオロメチルフェニル) ヨードニ ウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ (4-トリフルオロメチルフェニル) ヨードニウムパー フルオロベンゼンスルホネート、ジ(1-ナフチル)ョ ードニウムノナフルオローnーブタンスルホネート、ジ (1-ナフチル) ヨードニウムトリフルオロメタンスル ホネート、ジ(1-ナフチル) ョードニウムパーフルオ 10 ロn-オクタンスルホネート、ジ (1-ナフチル) ヨー ドニウムピレンスルホネート、ジ (1-ナフチル) ヨー ドニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、ジ (1-ナフチル) ヨードニウムp-トルエンスルホネート、ジ (1-ナフチル) ヨードニウムベンゼンスルホネート、 ジ(1-ナフチル) ヨードニウム10-カンファースル ホネート、ジ(1-ナフチル) ヨードニウムn-オクタ ンスルホネート、ジ (1-ナフチル) ヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ(1-ナ フチル) ヨードニウム4ートリフルオロメチルベンゼン 20 スルホネート、ジ(1-ナフチル)ョードニウムパーフ ルオロベンゼンスルホネート、

【0047】ビフェニレンヨードニウムノナフルオロー n-ブタンスルホネート、ビフェニレンヨードニウムト リフルオロメタンスルホネート、ビフェニレンヨードニ ウムパーフルオローnーオクタンスルホネート、ビフェ ニレンヨードニウムピレンスルホネート、ビフェニレン ヨードニウムnードデシルベンゼンスルホネート、ビフ エニレンヨードニウムpートルエンスルホネート、ビフ ェニレンヨードニウムベンゼンスルホネート、ビフェニ 30 レンヨードニウム10-カンファースルホネート、ビフ エニレンヨードニウムnーオクタンスルホネート、ビフ エニレンヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼン スルホネート、ビフェニレンヨードニウム4ートリフル オロメチルベンゼンスルホネート、ビフェニレンヨード ニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、2-クロロ ビフェニレンヨードニウムノナフルオローnーブタンス ルホネート、2-クロロビフェニレンヨードニウムトリ フルオロメタンスルホネート、2-クロロビフェニレン ヨードニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネー ト、2-クロロビフェニレンヨードニウムピレンスルホ ネート、2-クロロビフェニレンヨードニウムnードデ シルベンゼンスルホネート、2-クロロビフェニレンヨ ードニウムpートルエンスルホネート、2ークロロビフ エニレンヨードニウムベンゼンスルホネート、2-クロ ロビフェニレンヨードニウム10-カンファースルホネ ート、2ークロロビフェニレンヨードニウムnーオクタ ンスルホネート、2-クロロビフェニレンヨードニウム 2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、2-ク ロロビフェニレンヨードニウム4ートリフルオロメチル 50

40

ベンゼンスルホネート、2-クロロビフェニレンヨード ニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

【0048】トリフェニルスルホニウムノナフルオロー n-ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムト リフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニ ウムパーフルオローnーオクタンスルホネート、トリフ エニルスルホニウムピレンスルホネート、トリフェニル スルホニウムnードデシルベンゼンスルホネート、トリ フェニルスルホニウムpートルエンスルホネート、トリ フェニルスルホニウムベンゼンスルホネート、トリフェ ニルスルホニウム10-カンファースルホネート、トリ フェニルスルホニウムnーオクタンスルホネート、トリ フェニルスルホニウム2-トリフルオロメチルベンゼン スルホネート、トリフェニルスルホニウム4ートリフル オロメチルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホ ニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルス ルホニウム1ーナフタレンスルホネート、トリフェニル スルホニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、4t ーブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムノナフル オローn-ブタンスルホネート、4-t-ブチルフェニ ル・ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホ ネート、4-t-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニ ウムパーフルオローn-オクタンスルホネート、4-t ーブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムピレンスル ホネート、4-t-ブチルフェニル・ジフェニルスルホ ニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、4-t-ブ チルフェニル・ジフェニルスルホニウムp-トルエンス ルホネート、4 - t -ブチルフェニル・ジフェニルスル ホニウムベンゼンスルホネート、4-t-ブチルフェニ ル・ジフェニルスルホニウム10-カンファースルホネ ート、4-t-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウ · ムnーオクタンスルホネート、4 - t -ブチルフェニル ・ジフェニルスルホニウム2-トリフルオロメチルベン ゼンスルホネート、4-t-ブチルフェニル・ジフェニ ルスルホニウム4-トリフルオロメタンベンゼンスルホ ネート、4-t-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニ ウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

【0049】4-t-ブトキシフェニル・ジフェニルス ルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、4 - t - ブトキシフェニル・ジフェニルスルホニウムトリ フルオロメタンスルホネート、4-t-ブトキシフェニ ル・ジフェニルスルホニウムパーフルオロー n ーオクタ ンスルホネート、4-t-ブトキシフェニル・ジフェニ ルスルホニウムピレンスルホネート、4-t-ブトキシ フェニル・ジフェニルスルホニウムn-ドデシルベンゼ ンスルホネート、4-t-ブトキシフェニル・ジフェニ ルスルホニウム p ートルエンスルホネート、4 ー t ーブ トキシフェニル・ジフェニルスルホニウムベンゼンスル ホネート、4-t-ブトキシフェニル・ジフェニルスル ホニウム10-カンファースルホネート、4-tーブト

キシフェニル・ジフェニルスルホニウム n ーオクタンス ルホネート、4-t-ブトキシフェニル・ジフェニルス ルホニウム2ートリフルオロメチルベンゼンスルホネー ト、4-t-ブトキシフェニル・ジフェニルスルホニウ ム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4t ーブトキシフェニル・ジフェニルスルホニウムパーフ ルオロベンゼンスルホネート、4-ヒドロキシフェニル ・ジフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンス ルホネート、4-ヒドロキシフェニル・ジフェニルスル キシフェニル・ジフェニルスルホニウムパーフルオロー n-オクタンスルホネート、4-ヒドロキシフェニル・ ジフェニルスルホニウムピレンスルホネート、4ーヒド ロキシフェニル・ジフェニルスルホニウnードデシルベ ンゼンスルホネート、4-ヒドロキシフェニル・ジフェ ニルスルホニウムp-トルエンスルホネート、4-ヒド ロキシフェニル・ジフェニルスルホニウムベンゼンスル ホネート、4-ヒドロキシフェニル・ジフェニルスルホ ニウム10-カンファースルホネート、4-ヒドロキシ フェニル・ジフェニルスルホニウム n ーオクタンスルホ 20 ネート、4-ヒドロキシフェニル・ジフェニルスルホニ ウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4 ーヒドロキシフェニル・ジフェニルスルホニウム4ート リフルオロメチルベンゼンスルホネート、4ーヒドロキ

シフェニル・ジフェニルスルホニウムパーフルオロベン

ゼンスルホネート、

【0050】トリ(4-メトキシフェニル)スルホニウ ムノナフルオローn-ブタンスルホネート、トリ (4-メトキシフェニル) スルホニウムトリフルオロメタンス ルホネート、トリ(4-メトキシフェニル)スルホニウ 30 ムパーフルオローn-オクタンスルホネート、トリ (4 ーメトキシフェニル) スルホニウムピレンスルホネー ト、トリ(4-メトキシフェニル)スルホニウムnード デシルベンゼンスルホネート、トリ (4-メトキシフェ ニル) スルホニウムp-トルエンスルホネート、トリ (4-メトキシフェニル) スルホニウムベンゼンスルホ ネート、トリ (4-メトキシフェニル) スルホニウム1 0-カンファースルホネート、トリ(4-メトキシフェ ニル)スルホニウムn-オクタンスルホネート、トリ (4-メトキシフェニル) スルホニウム2-トリフルオ 40 ロメチルベンゼンスルホネート、トリ (4-メトキシフ エニル) スルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼン スルホネート、トリ (4-メトキシフェニル) スルホニ ウムパーフルオロベンゼンスルホネート、ジ (4-メト キシフェニル) ・p-トルイルスルホニウムノナフルオ ローnーブタンスルホネート、ジ (4-メトキシフェニ ル) ・p-トルイルスルホニウムトリフルオロメタンス ルホネート、ジ (4-メトキシフェニル) · p-トルイ ルスルホニウムパーフルオローnーオクタンスルホネー ト、ジ (4-メトキシフェニル) · p-トルイルスルホ 50

ニウムピレンスルホネート、ジ(4-メトキシフェニ ル)・p-トルイルスルホニウムn-ドデシルベンゼン スルホネート、ジ (4-メトキシフェニル)・p-トル イルスルホニウムp-トルエンスルホネート、ジ (4-メトキシフェニル)・p-トルイルスルホニウムベンゼ ンスルホネート、ジ (4-メトキシフェニル) · p-ト ルイルスルホニウム10-カンファースルホネート、ジ (4-メトキシフェニル)・p-トルイルスルホニウム n-オクタンスルホネート、ジ (4-メトキシフェニ ホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ヒドロ 10 ル)・p-トルイルスルホニウム2-トリフルオロメチ ルベンゼンスルホネート、ジ (4-メトキシフェニル) ・p-トルイルスルホニウム4-トリフルオロメチルベ ンゼンスルホネート、ジ (4-メトキシフェニル) · p ートルイルスルホニウムパーフルオロベンゼンスルホネ ート、

> 【0051】フェニル・テトラメチレンスルホニウムノ ナフルオローn-ブタンスルホネート、フェニル・テト ラメチレンスルホニウムトリフルオロメタンスルホネー ト、フェニル・テトラメチレンスルホニウムパーフルオ ローnーオクタンスルホネート、フェニル・テトラメチ レンスルホニウムピレンスルホネート、フェニル・テト ラメチレンスルホニウムn-ドデシルベンゼンスルホネ ート、フェニル・テトラメチレンスルホニウムp-トル エンスルホネート、フェニル・テトラメチレンスルホニ ウムベンゼンスルホネート、フェニル・テトラメチレン スルホニウム10ーカンファースルホネート、フェニル ·テトラメチレンスルホニウムn-オクタンスルホネー ト、フェニル・テトラメチレンスルホニウム2ートリフ ルオロメチルベンゼンスルホネート、フェニル・テトラ メチレンスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼン スルホネート、フェニル・テトラメチレンスルホニウム パーフルオロベンゼンスルホネート、4-ヒドロキシフ ェニル・テトラメチレンスルホニウムノナフルオローn ーブタンスルホネート、4ーヒドロキシフェニル・テト ラメチレンスルホニウムトリフルオロメタンスルホネー ト、4-ヒドロキシフェニル・テトラメチレンスルホニ ウムパーフルオローnーオクタンスルホネート、4ーヒ ドロキシフェニル・テトラメチレンスルホニウムピレン スルホネート、4ーヒドロキシフェニル・テトラメチレ ンスルホニウム n ードデシルベンゼンスルホネート、4 ーヒドロキシフェニル・テトラメチレンスルホニウム p ートルエンスルホネート、4-ヒドロキシフェニル・テ トラメチレンスルホニウムベンゼンスルホネート、4-ヒドロキシフェニル・テトラメチレンスルホニウム10 ーカンファースルホネート、4-ヒドロキシフェニル・ テトラメチレンスルホニウムn-オクタンスルホネー ト、4ーヒドロキシフェニル・テトラメチレンスルホニ ウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4 -ヒドロキシフェニル・テトラメチレンスルホニウム4 ートリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4ーヒド

26 ルスルホニオフェニル)スルフィドジ(ベンゼンスルホ

ロキシフェニル・テトラメチレンスルホニウムパーフル オロベンゼンスルホネート、

【0052】フェニル・ビフェニレンスルホニウムノナ フルオローn-ブタンスルホネート、フェニル・ビフェ ニレンスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、 フェニル・ビフェニレンスルホニウムパーフルオローn ーオクタンスルホネート、フェニル・ビフェニレンスル ホニウムピレンスルホネート、フェニル・ビフェニレン スルホニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、フェ ニル・ビフェニレンスルホニウムp-トルエンスルホネ 10 ート、フェニル・ビフェニレンスルホニウムベンゼンス ルホネート、フェニル・ビフェニレンスルホニウム10 ーカンファースルホネート、フェニル・ビフェニレンス ルホニウムnーオクタンスルホネート、フェニル・ビフ エニレンスルホニウム2-トリフルオロメチルベンゼン スルホネート、フェニル・ビフェニレンスルホニウム4 トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、フェニル ・ビフェニレンスルホニウムパーフルオロベンゼンスル ホネート、4-フェニルチオフェニル・ジフェニルスル ホニウムノナフルオローn-ブタンスルホネート、4-20 フェニルチオフェニル・ジフェニルスルホニウムトリフ ルオロメタンスルホネート、4-フェニルチオフェニル ・ジフェニルスルホニウムパーフルオロ-n-オクタン スルホネート、4-フェニルチオフェニル・ジフェニル スルホニウムピレンスルホネート、4ーフェニルチオフ エニル・ジフェニルスルホニウム n – ドデシルベンゼン スルホネート、4-フェニルチオフェニル・ジフェニル スルホニウムp-トルエンスルホネート、4-フェニル チオフェニル・ジフェニルスルホニウムベンゼンスルホ ネート、4-フェニルチオフェニル・ジフェニルスルホ 30 ニウム10-カンファースルホネート、4-フェニルチ オフェニル・ジフェニルスルホニウムn-オクタンスル ホネート、4-フェニルチオフェニル・ジフェニルスル ホニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネー ト、4-フェニルチオフェニル・ジフェニルスルホニウ ム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-フェニルチオフェニル・ジフェニルスルホニウムパーフ ルオロベンゼンスルホネート、

【0053】4、4'ービス(ジフェニルスルホニオフ エニル<u>)</u>スルフィドジ (ノナフルオローn – ブタンスル 40 ホネート)、4、4'ービス(ジフェニルスルホニオフ ェニル)スルフィドジ(トリフルオロメタンスルホネー ト)、4、4'ービス(ジフェニルスルホニオフェニ ル) スルフィドジ (パーフルオロ-n-オクタンスルホ ネート)、4,4'ービス(ジフェニルスルホニオフェ ニル) スルフィドジ (ピレンスルホネート) 、4、4' ービス (ジフェニルスルホニオフェニル) スルフィドジ (n-ドデシルベンゼンスルホネート)、4,4'-ビ ス (ジフェニルスルホニオフェニル) スルフィドジ (p ートルエンスルホネート)、4、4'ービス(ジフェニ 50 スルホンイミド化合物の具体例としては、Nー(トリフ

ネート)、4、4'ービス(ジフェニルスルホニオフェ ニル)スルフィドジ(10-カンファースルホネー ト)、4,4'ービス(ジフェニルスルホニオフェニ ル)スルフィドジ (n-オクタンスルホネート)、4. 4'ービス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィ ドジ(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネー ト)、4,4'ービス(ジフェニルスルホニオフェニ

ル) スルフィドジ(4-トリフルオロメチルベンゼンス ルホネート)、4、4'ービス(ジフェニルスルホニオ フェニル) スルフィドジパーフルオロベンゼンスルホネ ート等を挙げることができる。

【0054】■スルホン化合物:スルホン化合物として は、例えば、β-ケトスルホン、β-スルホニルスルホ ンや、これらの α - ジアゾ化合物等を挙げることができ る。スルホン化合物の具体例としては、フェナシルフェ ニルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス (フ エニルスルホニル) メタン、4-トリスフェナシルスル ホン等を挙げることができる。

■スルホン酸エステル化合物:スルホン酸エステル化合 物としては、例えば、アルキルスルホン酸エステル、ハ ロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エ ステル、イミノスルホネート等を挙げることができる。 スルホン酸エステル化合物の具体例としては、ベンゾイ ントシレート、ピロガロールトリストリフルオロメタン スルホネート、ピロガロールトリスノナフルオローn-ブタンスルホネート、ピロガロールのメタンスルホン酸 トリエステル、ニトロベンジル-9, 10-ジエトキシ アントラセンー2ースルホネート、αーメチロールベン ゾイントシレート、α-メチロールベンゾインn-オク タンスルホネート、αーメチロールベンゾイントリフル オロメタンスルホネート、 α ーメチロールベンゾインnードデシルスルホネート等を挙げることができる。

■スルホンイミド化合物:スルホンイミド化合物として は、例えば、下記式(5)

[0055]

【化6】

$$\begin{array}{c|cccc}
O & O & O & O \\
C & O & O & O \\
N & O & O & O \\
O & O & O & O
\end{array}$$
(5)

〔式(5)において、R⁶はアルキレン基、アリーレン 基、アルコキシレン基等の2価の基を示し、R⁷ はアル キル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲ ン置換アリール基等の1価の基を示す。]

【0056】で表される化合物を挙げることができる。

ルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ) フタルイミ ド、N- (トリフルオロメチルスルホニルオキシ) ジフ エニルマレイミド、パー (トリフルオロメチルスルホニ ルオキシ) ビシクロ[2.2.1] ヘプトー5ーエンー 2, 3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメチ ルスルホニルオキシ) - 7 - オキサビシクロ [2.2. 1] ヘプトー5ーエンー2, 3ージカルボキシイミド、 N- (トリフルオロメチルスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] $^{7}9 ^{2} ^{5}, 6 ^{-} ^{3} ^{5} ^{2}, 3 ^{-} ^{5} ^{10}$ カルボキシイミド、N- (トリフルオロメチルスルホニ ルオキシ) ナフチルイミド、N- (10-カンファース ルホニルオキシ) スクシンイミド、N-(10-カンフ ァースルホニルオキシ) フタルイミド、N- (10-カ ンファースルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N - (10-カンファースルホニルオキシ) ビシクロ シイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ) - 7 - オキサビシクロ [2.2.1] ヘプト-5-エン -2, 3-ジカルボキシイミド、N-(10-カンファ 20 ースルホニルオキシ) ビシクロ [2.2.1] ヘプタン -5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ) ナフチルイミ ド、

【0057】N-(n-オクタンスルホニルオキシ)ス クシンイミド、N- (n-オクタンスルホニルオキシ) フタルイミド、N-(n-オクタンスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N- (n-オクタンスルホニル オキシ) ビシクロ [2.2.1] ヘプト-5-エンー 2, 3-iホニルオキシ) - 7 - オキサビシクロ[2.2.1] へ プト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(n-オクタンスルホニルオキシ) ビシクロ [2.2. 1] ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシ イミド、N- (n-オクタンスルホニルオキシ) ナフチ ルイミド、N- (p-トルエンスルホニルオキシ) スク シンイミド、N- (p-トルエンスルホニルオキシ) フ タルイミド、N- (p-トルエンスルホニルオキシ) ジ フェニルマレイミド、N-(p-トルエンスルホニルオ 「キシ」ビシクロ [2.2.1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(p-トルエンスルホニ ルオキシ) - 7 - オキサビシクロ[2.2.1] ヘプト -5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ) ビシクロ [2.2.1] へ プタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミ ド、N- (p-トルエンスルホニルオキシ) ナフチルイ ミド、

【0058】N-(2-トリフルオロメチルベンゼンス ルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(2-トリフル オロメチルベンゼンスルホニルオキシ)フタルイミド、50

N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキ シ) ジフェニルマレイミド、N-(2-トリフルオロメ チルベンゼンスルホニルオキシ) ビシクロ [2.2. 1] ヘプトー5ーエンー2, 3ージカルボキシイミド、 N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキ シ) - 7 - オキサビシクロ[2.2.1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2-トリフ ルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ビシクロ [2.2.1] $^{2}9 \times ^{-5}, 6 - ^{3} + ^{2} \times ^{-2}, 3 - ^{3}$ カルボキシイミド、N-(2-トリフルオロメチルベン ゼンスルホニルオキシ) ナフチルイミド、N- (4-ト リフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) スクシン イミド、N-(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホ ニルオキシ) フタルイミド、N- (4-トリフルオロメ チルベンゼンスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミ ド、N-(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニル オキシ) ビシクロ [2.2.1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(4-トリフルオロ メチルベンゼンスルホニルオキシ) - 7 - オキサビシク ロ[2.2.1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボ キシイミド、N-(4ートリフルオロメチルベンゼンス ルホニルオキシ) ビシクロ [2.2.1] ヘプタンー 5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ナフチルイミド、

【0059】N-(パーフルオロベンゼンスルホニルオ キシ)スクシンイミド、N- (パーフルオロベンゼンス ルホニルオキシ) フタルイミド、N- (パーフルオロベ ンゼンスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N-(パーフルオロベンゼンスルホニルオキシ) ビシクロ [2.2.1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキ シイミド、N-(パーフルオロベンゼンスルホニルオキ シ) -7-オキサビシクロ[2.2.1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(パーフルオ ロベンゼンスルホニルオキシ) ビシクロ [2.2.1] ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミ ド、N- (パーフルオロベンゼンスルホニルオキシ) ナ フチルイミド、N- (1-ナフタレンスルホニルオキ シ) スクシンイミド、N-(1-ナフタレンスルホニル 40 オキシ) フタルイミド、N-(1-ナフタレンスルホニ ルオキシ) ジフェニルマレイミド、N- (1-ナフタレ ンスルホニルオキシ) ビシクロ [2.2.1] ヘプトー 5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(1-ナ フタレンスルホニルオキシ) - 7 - オキサビシクロ [2.2.1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキ シイミド、N- (1-ナフタレンスルホニルオキシ) ビ シクロ [2. 2. 1] ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(1-ナフタレンスルホ ニルオキシ)ナフチルイミド、

【0060】N-(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニ

ルオキシ) スクシンイミド、N- (ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ) フタルイミド、N- (ノナフ ルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ) ジフェニルマレ イミド、N-(ノナフルオローn-ブタンスルホニルオ キシ) ビシクロ [2.2.1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(ノナフルオローn-ブ タンスルホニルオキシ) - 7 - オキサビシクロ[2. ド、N-(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキ シ) ビシクロ [2.2.1] ヘプタンー5,6-オキシ 10 -2, 3-ジカルボキシイミド、N-(ノナフルオロー n-ブタンスルホニルオキシ) ナフチルイミドN- (パ ーフルオローn-オクタンスルホニルオキシ) スクシン イミド、N- (パーフルオロ-n-オクタンスルホニル オキシ) フタルイミド、N- (パーフルオローn-オク タンスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N-(パーフルオローn-オクタンスルホニルオキシ) ビシ クロ[2.2.1] ヘプト-5-エン-2、3-ジカル ボキシイミド、N- (パーフルオロ-n-オクタンスル ホニルオキシ) -7 - オキサビシクロ [2.2.1] へ 20 プト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(パーフルオローn-オクタンスルホニルオキシ) ビシ クロ[2.2.1] ヘプタン-5,6-オキシ-2,3 ージカルボキシイミド、Nー(パーフルオローnーオク タンスルホニルオキシ) ナフチルイミド

【0061】N-(ベンゼンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(ベンゼンスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(ベンゼンスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(ベンゼンスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3ージカルボキシ(ベンゼンスルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3ージカルボキシイミド、N-(ベンゼンスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6ーオキシー2,3ージカルボキシイミド、N-(ベンゼンスルホニルオキシ)ナフチルイミド等を挙げることができる。■ジアゾメタン化合物:ジアゾメタン化合物としては、例えば、下記式(6)

[0062]

【化7】

〔式(6)において、R⁸およびR⁹は相互に独立にアルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アリール基等の1価の基を示す。〕

【0063】で表される化合物を挙げることができる。 ジアゾメタン化合物の具体例としては、ビス (トリフル 50

オロメチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (シクロへ キシルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (フェニルスル ホニル) ジアゾメタン、ビス (4-トルエンスルホニ ル) ジアゾメタン、ビス(2,4-ジメチルベンゼンス ルホニル) ジアゾメタン、メチルスルホニル・pートル エンスルホニルジアゾメタン、ビス (4 – t –ブチルフ ェニルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (4-クロロベ ンゼンスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスル ホニル・p-トルエンスルホニルジアゾメタン、1-シ クロヘキシルスルホニル・1、1-ジメチルエチルスル ホニルジアゾメタン、ビス(1,1-ジメチルエチルス ルホニル) ジアゾメタン、ビス (1-メチルエチルスル ホニル) ジアゾメタン、ビス (3, 3-ジメチルー1, 5-ジオキサスピロ[5.5]ドデカン-8-スルホニ ル) ジアゾメタン、ビス (1、4-ジオキサスピロ [4.5] デカン-7-スルホニル) ジアゾメタン等を 挙げることができる。

■ジスルフォニルメタン化合物:ジスルフォニルメタン 化合物としては、例えば、下記式 (7)

[0064]

【化8】

【0065】〔式(7)において、R¹⁰およびR¹¹は相互に独立に1価の直鎖状もしくは分岐状の脂肪族炭化水素基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基またはヘテロ原子を有する1価の他の有機基を示し、VおよびWは相互に独立にアリール基、水素原子、1価の直鎖状もしくは分岐状の脂肪族炭化水素基またはヘテロ原子を有する1価の他の有機基を示し、かつVおよびWの少なくとも一方がアリール基であるか、あるいはVとWが相互に連結して少なくとも1個の不飽和結合を有する炭素単環構造または炭素多環構造を形成しているか、あるいはVとWが相互に連結して下記式

[0066]

【化9】

40



【0067】(但し、V'およびW'は相互に独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示すか、あるいは同一のもしくは異なる炭素原子に結合したV'とW'が相互に連結して炭素単環構造を形成しており、mは2~10の整数である。)で表される基を形成している。]

【0068】前記(B)酸発生剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。本発明において、(B)酸発生剤の使用量は、(A)共重合体100重量部当り、通常、0°.1~20重量部、好ましくは0.5~15重量部である。

【0069】酸拡散制御剤

本発明においては、さらに、露光により (B) 酸発生剤 から生じた酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御 し、非露光領域での好ましくない化学反応を抑制する作用を有する酸拡散制御剤を配合することが好ましい。このような酸拡散制御剤を使用することにより、組成物の 貯蔵安定性が向上し、またレジストとして解像度が向上するとともに、PEDの変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて 優れたものとなる。酸拡散制御剤としては、レジストパターンの形成工程中の露光や加熱処理により塩基性が変化しない含窒素有機化合物が好ましい。このような含窒素有機化合物としては、例えば、下記式(8)

[0070]

【化10】

$$R^{13}$$
 R^{12}
 N
 R^{14}
 $\cdot \cdot \cdot (8)$

〔式(8)において、R¹²、R¹³およびR¹⁴は相互に独立に水素原子、アルキル基、アリール基またはアラルキル基を示し、該アルキル基、アリール基およびアラルキル基はヒドロキシ基等の官能基で置換されていてもよい。〕

【0071】で表される化合物(以下、「含窒素化合物(I)」という。)、同一分子内に窒素原子を2個有す 30 るジアミノ化合物(以下、「含窒素化合物(II)」という。)、窒素原子を3個以上有するジアミノ重合体(以下、「含窒素化合物(III)」という。)、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等を挙げることができる。

【0072】含窒素化合物(I)としては、例えば、nーへキシルアミン、nーへプチルアミン、nーオクチルアミン、nーノニルアミン、nーデシルアミン等のモノアルキルアミン類;ジーnーブチルアミン、ジーnーペンチルアミン、ジーnーペオのチルアミン、ジーnーペプチルアミン、ジーnーオクチルアミン、ジーnープロピルアミン、トリーnーブチルアミン、トリーnーペンチルアミン、トリーnーオクチルアミン、トリーnーペプチルアミン、トリーnーオクチルアミン、トリーnーオクチルアミン、トリーnーナルアミン、トリーnーオクチルアミン、トリーnーナルアミン、トリーnーオクチルアニン、トリーnーデシルアニリン、Nーメチルアニリン、Nーメチルアニリン、3ーメチルアニリン、4ーメチルアニリン、4ーニトロアニリン、ジフェニルアミ 50

ン、トリフェニルアミン、1-ナフチルアミン等の芳香 族アミン類等を挙げることができる。含窒素化合物 (1 I) としては、例えば、エチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N' - \mathcal{F} - \mathcal{F} - \mathcal{F} + \mathcal{F} - \mathcal{F} チレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチ レンジアミン、4,4'ージアミノジフェニルメタン、 4, 4'ージアミノジフェニルエーテル、4, 4'ージ アミノベンゾフェノン、4,4'ージアミノジフェニル アミン、2, 2-ビス(4'-アミノフェニル)プロパ ン、2-(3'-アミノフェニル)-2-(4'-アミ ノフェニル)プロパン、2-(4'-アミノフェニル) -2-(3'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4'-アミノフェニル)-2-(4'-ヒドロキシフ ェニル) プロパン、1, 4-ビス [1'-(4''-アミ ノフェニル) -1'-メチルエチル] ベンゼン、1,3 ービス[1'-(4''-アミノフェニル)-1'-メチ ルエチル〕ベンゼン等を挙げることができる。含窒素化 合物 (III)としては、例えば、ポリエチレンイミン、ポ 20 リアリルアミン、ジメチルアミノエチルアクリルアミド の重合体等を挙げることができる。

【0073】前記アミド基含有化合物としては、例え ば、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N. N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、Nーメチルアセ トアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、プロピオン アミド、ベンズアミド、ピロリドン、Nーメチルピロリ ドン等を挙げることができる。前記ウレア化合物として は、例えば、尿素、メチルウレア、1,1-ジメチルウ レア、1, 3-ジメチルウレア、<math>1, 1, 3, 3-テトラメチルウレア、1,3-ジフェニルウレア、トリーn ーブチルチオウレア等を挙げることができる。前記含窒 素複素環化合物としては、例えば、イミダゾール、ベン ズイミダゾール、4ーメチルイミダゾール、4ーメチル -2-フェニルイミダゾール、2-フェニルベンズイミ ダゾール等のイミダゾール類;ピリジン、2-メチルピ リジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4 ーエチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニ ルピリジン、2-メチル-4-フェニルピリジン、ニコ チン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、8-オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類のほか、ピ ラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリ ン、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、4ーメチル モルホリン、ピペラジン、1,4-ジメチルピペラジ ン、1, 4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン等 を挙げることができる。

【0074】これらの含窒素有機化合物のうち、含窒素化合物(I)、含窒素複素環化合物等が好ましい。また、含窒素化合物(I)の中では、トリアルキルアミン類が特に好ましく、含窒素複素環化合物の中では、ピリジン類が特に好ましい。前記酸拡散制御剤は、単独でま

たは2種以上を混合して使用することができる。酸拡散制御剤の配合量は、(A)共重合体100重量部当り、通常、15重量部以下、好ましくは0.001~10重量部、さらに好ましくは0.005~5重量部である。この場合、酸拡散制御剤の配合量が15重量部を超えると、レジストとしての感度や露光部の現像性が低下する傾向がある。なお、酸拡散制御剤の配合量が0.001重量部未満では、プロセス条件によっては、レジストとしてのパターン形状や寸法忠実度が低下するおそれがある。

【0075】他の添加剤

本発明の感放射線性樹脂組成物には、組成物の塗布性や ストリエーション、レジストとしての現像性等を改良す る作用を示す界面活性剤を配合することができる。この ような界面活性剤としては、ポリオキシエチレンラウリ ルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、 ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチ レンn-オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレ ンnーノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコー ルジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレー 20 ト等を挙げることができ、また市販品としては、例え ば、エフトップEF301、EF303; EF352 (トーケムプロダクツ社製)、メガファックス F17 1、F173 (大日本インキ化学工業 (株) 製)、フロ ラードFC430、FC431 (住友スリーエム (株) 製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-38 2, SC101, SC102, SC103, SC10 4、SC105、SC106(旭硝子(株)製)、KP 341 (信越化学工業 (株) 製)、ポリフローNo. 7 5、No. 95 (共栄社化学 (株) 製) 等を挙げること ができる。界面活性剤の配合量は、(A) 共重合体10 0重量部当り、通常、2重量部以下である。また、本発 明の感放射線性樹脂組成物には、放射線のエネルギーを 吸収して、そのエネルギーを (B) 酸発生剤に伝達し、 それにより酸の生成量を増加させる作用を示し、レジス トの見掛けの感度を向上させる効果を有する増感剤を配 合することができる。好ましい増感剤の例としては、ベ ンゾフェノン類、ローズベンガル類、アントラセン類等 を挙げることができる。 増感剤の配合量は、(A) 共重 合体100重量部当り、通常、50重量部以下である。 また、染料および/または顔料を配合することにより、 露光部の潜像を可視化させて、露光時のハレーションの 影響を緩和でき、接着助剤を配合することにより、基板 との接着性をさらに改善することができる。さらに、前 記以外の添加剤として、4-ヒドロキシ-4'-メチル カルコン等のハレーション防止剤、形状改良剤、保存安 定剤、消泡剤等を配合することもできる。

【0076】溶剤

本発明の感放射線性樹脂組成物は、その使用に際して、 剤は、単全固形分の濃度が、通常、1~50重量%、好ましくは 50 できる。

5~40重量%になるように、溶剤に均一に溶解したの ち、例えば孔径 0. 2μm程度のフィルターでろ過する ことにより、組成物溶液として調製される。前記組成物 溶液の調製に使用される溶剤としては、例えば、エチレ ングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレン グリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレング リコールモノーnープロピルエーテルアセテート、エチ レングリコールモノーnーブチルエーテルアセテート等 のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート 10 類;プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピ レングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコ ールモノーnープロピルエーテル、プロピレングリコー ルモノーn-ブチルエーテル等のプロピレングリコール モノアルキルエーテル類;プロピレングリコールジメチ ルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル プロピレングリコールジーnープロピルエーテル、プロ ピレングリコールジ-n-ブチルエーテル等のプロピレ ングリコールジアルキルエーテル類;プロピレングリコ ールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコ ールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコ ールモノーn-プロピルエーテルアセテート、プロピレ ングリコールモノーn-ブチルエーテルアセテート等の プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート 類;乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸n-プロピル、乳酸 i ープロピル等の乳酸エステル類;ぎ酸nーアミル、ぎ 酸iーアミル、酢酸エチル、酢酸nープロピル、酢酸i ープロピル、酢酸nーブチル、酢酸iーブチル、酢酸n ーアミル、酢酸iーアミル、プロピオン酸iープロピ ル、プロピオン酸n-ブチル、プロピオン酸i-ブチル 30 等の脂肪族カルボン酸エステル類;ヒドロキシ酢酸エチ ル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、 2-ヒドロキシー3-メチル酪酸メチル、メトキシ酢酸 エチル、エトキシ酢酸エチル、3-メトキシプロピオン 酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エト キシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エ チル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3 ーメトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキ シブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブ チルブチレート、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチ 40 ル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル等の他のエス テル類;トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類;メ チルエチルケトン、メチルnープロピルケトン、メチル n-ブチルケトン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、 4-ヘプタノン、シクロヘキサノン等のケトン類; N-メチルホルムアミド、N、Nージメチルホルムアミド、 N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミ ド、Nーメチルピロリドン等のアミド類;yーブチロラ クン等のラクトン類を挙げることができる。これらの溶 剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することが

【0077】 レジストパターンの形成

本発明の感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを 形成する際には、前述したようにして調製された組成物 溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗 布手段によって、例えば、シリコンウェハー、アルミニ ウムで被覆されたウェハー等の基板上に塗布することに より、レジスト被膜を形成し、場合により予め70℃~ 160℃程度の温度で加熱処理(以下、「PB」とい う。)を行ったのち、所定のマスクパターンを介して露 光する。その際に使用される放射線としては、(B)酸 10 発生剤の種類に応じて、例えば、ArFエキシマレーザ 一(波長193nm)あるいはKrFエキシマレーザー (波長248 n m) 等の遠紫外線、電子線等の荷電粒子 線、シンクロトロン放射線等のX線等を適宜選択して使 用する。また、露光量等の露光条件は、感放射線性樹脂 組成物の配合組成、各添加剤の種類等に応じて、適宜選 定される。本発明においては、高精度の微細パターンを 安定して形成するために、露光後に、70~160℃の 温度で30秒以上加熱処理(以下、「PEB」とい う。)を行なうことが好ましい。この場合、露光後ベー クの温度が70℃未満では、基板の種類による感度のば らつきが大きくなるおそれがある。その後、アルカリ現 像液を用い、通常、10~50℃で10~200秒、好 ましくは15~30℃で15~100秒、特に好ましく は20~25℃で15~90秒の条件にて現像すること により、所定のレジストパターンを形成させる。前記ア ルカリ現像液としては、例えば、アルカリ金属水酸化 物、アンモニア水、モノー、ジーあるいはトリーアルキ ルアミン類、モノー、ジーあるいはトリーアルカノール アミン類、複素環式アミン類、テトラアルキルアンモニ 30 ウムヒドロキシド類、コリン、1,8-ジアザビシクロ - [5.4.0] - 7 - ウンデセン、1、5 - ジアザビ シクロー [4.3.0] - 5 - ノネン等のアルカリ性化 合物を、通常、1~10重量%、好ましくは1~5重量 %、特に好ましくは1~3重量%の濃度となるように溶 解したアルカリ性水溶液が使用される。また、前記アル カリ性水溶液からなる現像液には、例えばメタノール、 エタノール等の水溶性有機溶剤や界面活性剤を適宜添加 することもできる。なお、レジストパターンの形成に際 しては、環境雰囲気中に含まれる塩基性不純物等の影響 40 を防止するため、レジスト被膜上に保護膜を設けること もできる。

[0078]

【発明の実施の形態】以下、実施例を挙げて、本発明の 実施の形態をさらに具体的に説明する。但し、本発明 は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。

【実施例】実施例1~11、比較例1

表1(但し、部は重量に基づく。)に示す各成分を混合 して均一溶液としたのち、孔径0.2 μmのテフロン製 メンプレンフィルターでろ過して、組成物溶液を調製し 50

た。次いで、各組成物溶液を、シリコンウエハー上に回 転塗布したのち、表2に示す温度と時間にてPBを行っ て、膜厚0. 5μmのレジスト被膜を形成した。その 後、このレジスト被膜に、(株) ニコン製KェFエキシ マレーザー照射装置(商品名NSR-2205 EX1 2A) を用い、KrFエキシマレーザー (波長248n m)をマスクパターンを介し露光量を変えて露光した。 また一部の実施例では、KFFエキシマレーザーに代え て、(株)ニコン製ArFエキシマレーザー照射装置 (NA=0.55) あるいは簡易型の電子線直描装置 (50KeV) を用い、ArFエキシマレーザー (波長 193 nm) あるいは電子線をマスクパターンを介し露 光量を変えて露光した。露光後、表2に示す温度と時間 にてPEBを行った。次いで、テトラメチルアンモニウ ムヒドロキシド水溶液を用いて現像したのち、水で30 秒間洗浄し、乾燥して、レジストパターンを形成させ た。各実施例および比較例の評価結果を、表3に示す。 【0079】ここで、MwとMw/Mnの測定および各 レジストの評価はレジストの評価は、下記の要領で実施 した。

MwおよびMw/Mn

東ソー (株) 製GPCカラム (G2000HXL 2本、G3000HXL1本、G4000HXL 1本)を用い、流量1.0ミリリットル/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40°Cの分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) により測定した。

感度

設計線幅 0.22 μ mのライン・アンド・スペースパターン (1 L 1 S) を形成したとき、1 対 1 の線幅に形成する露光量を、最適露光量とし、この最適露光量により評価した。

解像度

設計線幅 0.22μ mのライン・アンド・スペースパターン(1L1S)を形成したとき、最適露光量で露光したときに解像されるレジストパターンの最小寸法(μ m)を、解像度とした。

定在波の影響

設計線幅 0.22μ mのライン・アンド・スペースパターン(1L1S)を形成したとき、レジストパターン側壁における定在波による凹凸の有無および程度を走査型電子顕微鏡により観察して評価した。

PED安定性

露光直後にPEBを行って現像した場合の最適露光量で露光した試料を、雰囲気中のアンモニア濃度を5ppbに制御したチャンバー内に2時間引き置いたのち、PEBを行い、現像して、設計線幅 0.22μ mのライン・アンド・スペースパターン(1L1S)を形成したとき、パターン上部の線幅(Ltop)を走査型電子顕微鏡により測定して、下記基準で評価した。

0. 22×0. 85<Ltop < 0. 22×1. 1:良好

 $0.22 \times 0.85 \ge L_{top}$

 $0. 22 \times 1. 1 \leq L top$

【0080】各実施例および比較例で用いた各成分は、 下記の通りである。

(A) 共重合体

A-1: p-tープロピルアクリレート共重合体(共重合重量比=75 /25, Mw = 14, 000)

ープロピルアクリレート/2,5ージメチルー2,5ー ヘキサンジオールジアクリレート共重合体 (共重合重量 $\mathbb{H} = 85/15/3$, Mw = 32, 000)

ープロピルアクリレート/p-t-ブトキシスチレン共 重合体(共重合重量比=70/10/20、Mw=1 5, 000)

A-4: p-EFDFDAFDD/2-KDDD-2-プロピルアクリレート/アクリル酸 t -ブチル共重合 体(共重合重量比=70/10/20、Mw=13,0 20 B-4: ビス (4-t-ブチルフェニル) ヨードニウ 00)

A-5: p-E ドロキシスチレン/2 -ベンジルー 2 -プロピルアクリレート/p-t-ブトキシスチレン/ 2, 5-ジメチルー2, 5-ヘキサンジオールジアクリ レート共重合体(共重合重量比=80/5/15/3、 Mw = 33, 000

A-6: p-EFDFDAFDD/2-KDDD-2プロピルアクリレート/アクリル酸tーブチル/2. 5-ジメチル-2, 5-ヘキサンジオールジアクリレー ト共重合体(共重合重量比=80/5/15/3、Mw 30 D-1: 乳酸エチル = 31, 000

A-7: $5-t-\overline{7}$ 2. 1] ヘプト-2-エン/無水マレイン酸/2-ベン ジルー2ープロピルアクリレート/2, 5ージメチルー 2, 5-ヘキサンジオールジアクリレート共重合体(共 重合重量比=45/40/15/5、Mw=40,00 0)

:細り不良 :太り不良

A-8: メタクリル酸メチル/メタクリル酸/2-シ クロヘキシルメチルー2ープロピルメタクリレート共重 合体(共重合重量比=60/10/30、Mw=13,

000)

【0081】他の共重合体

a-1: p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリ A-2: p-ヒドロキシスチレン/2-ベンジル-2 10 ル酸 t-ブチル共重合体 (共重合重量比=6 0 /2 0 /20:Mw=13,000

<u>(B) 酸発生剤</u>

B-1: トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタ ンスルホネート

B-2: N-(h)シ) ビシクロ [2.2.1] ヘプト-5-エン-2,3 ージカルボキシイミド

B-3: ビス (4-t-ブチルフェニル) ヨードニウム10-カンファースルホネート

ムノナフルオローn-ブタンスルホネート

酸拡散制御剤

C-1: N, N, N', N'-FFFFA (2-EFF)ロキシプロピル) エチレンジアミン

C-2: 2-フェニルベンズイミダゾール

C-3: トリーn-オクチルアミン

C-4: トリーn-ブチルアミン

C-5: 4-フェニルピリジン

溶剤

D-2: 3-エトキシプロピオン酸エチル

D-3: プロピレングリコールモノメチルエーテルア

セテート

D-4: 2-ヘプタノン

[0082]

【表 1 】

表 1

				··-
	共重合体 (部)	(B)酸発生剤 (部)	酸拡散制御剤 (部)	溶剤 (部)
実施例1	A-1 (100)	B-3 (22) B-4 (24)	C-1 (0.08)	D-1 (400) D-3 (150)
実施例2	A-1 (100)	B-1 (3.0)	C - 3 (0. 26)	D-1 (400) D-2 (150)
実施例3	A-2 (100)	B-3 (22) B-4 (24)	C-1 (0.06)	D-1 (400) D-2 (150)
実施例4	A-2 (100)	B-2 (12.0) B-3 (2.0)	C-2 (0.08)	D-1 (400) D-3 (150)
実施例5	A-3 (100)	B-1 (10,0)	C-4 (0, 13)	D-1 (400) D-2 (150)
実施例 6	A – 3 (100)	B-3 (25) B-4 (25)	C-3 (0, 24) C-5 (0, 01)	D-1 (400) D-2 (150)
実施例7	A-4 (100)	B-3 (3.0) B-4 (1.6)	C-1 (0, 15)	D-1 (400) D-2 (150)
実施例8	A-5 (100)	B-2 (12.0) B-3 (3.0)	C-2 (0, 08)	D-1 (400) D-3 (150)
実施例9	A-6 (100)	B-2 (9.0) B-3 (4.0)	C-2 (0.08)	D-1 (400) D-3 (150)
実施例10	A-7 (100)	B-1 (2.0)	C-4 (0, 10)	D-4 (400) D-3 (150)
実施例11	A-8 (100)	B-1 (20)	C-4 (0, 10)	D-4 (400) D-3 (150)
比較例1	a-1 (100)	B-3 (22) B-4 (24)	C – 1 (0, 18)	D-1 (400) D-3 (150)

[0083]

【表2】

|--|

					
	P	В	露光放射線	PEB	
	温度 (℃)	時間(秒)		温度 (℃)	時間(秒)
実施例 1	130	90	KrF エキシマレーザー	130	90
実施例2	130	90	同上	90	90
実施例3	130	90	同上	130	60
実施例4	130	60	同上	120	90
実施例5	140	90	電子線	130	90
実施例6	140	90	KrF エキシマレーザー	130	90
実施例7	130	90	同上	130	90
実施例8	140	90	同上	135	90
実施例9	130	90	同上	120	90
実施例10	130	90	ArF エキシマレーザー	130	90
実施例11	110	90	同上	100	90
比較例1	130	90		150	90

[0084]

【表3】

表 3

	感 度	解像度 (μm)	定在波の影響	PED安定性	
実施例1	22 nJ/cm²	0, 20	なし	良好	
実施例2	30 nJ/cm²	0, 20	なし	良好	
実施例3	27 mJ/cm²	0, 20	なし	良好	
実施例4	30 mJ/cm²	0. 18	なし	良好	
実施例 5	4 μC/cm ²	0, 18	なし	良好	
実施例 6	23 mJ/cma ²	0. 20	なし	良好	
実施例7	28 mJ/cm ²	0. 18	なし	良好	
実施例8	33 nJ/cm ²	0. 18	なし	良好	
実施例9	24 mJ/cm ²	0. 18	なし	良好	
実施例10	25 nJ/cm²	0. 18	なし	良好	
実施例11	23 mJ/cm ²	0. 18	なし	良好	
比較例1	36 mJ/cm²	0. 22	凹凸が潜しい	太り不良	

[0085]

【発明の効果】本発明の感放射線性樹脂組成物は、PE Dによりレジストパターンが線幅の変化を生じたりT型 板上でも定在波を発生することなく、解像性能に優れて おり、またKrFエキシマレーザーあるいはArFエキ*

*シマレーザー等の遠紫外線、電子線等の荷電粒子線、シ ンクロトロン放射線等のX線の如き各種の放射線に対し て、高感度(低露光エネルギー量)である。したがっ 形状になったりすることがなく、しかも反射率の高い基 30 て、本発明の感放射線性樹脂組成物は、今後さらに微細 化が進行すると予想される半導体デバイス用の化学増幅 型レジストとして極めて好適に使用することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 塩谷 健夫

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ エスアール株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA03 AB16 AC04 AC05 AC06 AC07 AC08 BE00 CB14